

# **Hydridogermane und –silane: Synthese und Studien zur Abscheidung nanodimensionierter Materialien**

Dissertation zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
**Kersten Dittmar**  
aus Essen

Bielefeld 2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Jutzi
  2. Berichterstatterin: Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus
- Tag der mündl. Prüfung: 8. Mai 2002

*Meiner  
Familie*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1997 bis zum Januar 2002 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, bin ich für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und für seine vorbehaltlos gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima sowie die herzliche Atmosphäre, von der unser Zusammensein geprägt war. Mein besonderer Dank gilt Frau H. Niermann für die stets freundliche Übernahme aller organisatorischen Arbeiten.

Mein Dank gilt des weiteren Herrn Dipl.-Ing. K. P. Mester, Herrn Dipl.-Chem. J.-O. Nolte und Herrn Dipl.-Chem. H. M. Lindemann für die Aufnahme der Kernresonanzspektren sowie Frau B. Neumann, Frau A. Stammeler und Herrn Dr. H.-G. Stammeler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse. Ferner danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. (em.) Dr. H. F. Grützmacher und Herrn Prof. Dr. J. Mattay für die Aufnahme der Massenspektren und Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen.

Dank schulde ich auch den Arbeitsgruppen der Herren Prof. Dr. U. Heinzmann und Prof. Dr. G. Reiss für die Übernahme schichtanalytischer Arbeiten im Rahmen der Forschergruppe „Nanometerschichtsysteme“. Weiterhin danke ich dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. Müller für analytische Arbeiten am Elektronenmikroskop. Herrn Dipl.-Chem. S. Altmaier, Universität Hannover, danke ich für die Spende von MCM-41 und besonders für die Hilfestellung bei der Probenanalyse.

Schließlich danke ich Herrn PD Dr. H. Beckers für die Zusammenarbeit bei der Thermolyse von Disiloxan.

# Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AIBN	Azoisobutyronitril
Benz	Benzyl, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
Ber.	Berechnet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Cp	Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>
Cp <sup>3M</sup>	Trimethylcyclopentadienyl, C <sub>5</sub> Me <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
Cp <sup>4M</sup>	Tetramethylcyclopentadienyl, C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H
Cp <sup>Et4M</sup>	Ethyltetramethylcyclopentadienyl, C <sub>5</sub> EtMe <sub>4</sub>
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Tage
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EI	Elektronenstoß-Ionisation
El	Hauptgruppenelement
Et	Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
Gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
IRSE	intrinsische Radikalstabilisierungsenergie
IR	Infrarotspektroskopie
Kap.	Kapitel
mCPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl, CH <sub>3</sub>
MFC	Maß Flow Controller, Massenflußregler
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ø	Durchmesser
OHMSF	Oriented Hexagonal Mesoporous Silica Film
Ph	Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
PVD	Physical Vapor Deposition
R	Rest

RSE	Radikalstabilisierungsenergie
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SEM	Scanning Electron Microscopy
SiO <sub>x</sub> :H	partiell hydrogenierte SiO <sub>x</sub> -Systeme
Smp.	Schmelzpunkt
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMF	Tetramethylfulven
TMS	Tetramethylsilan
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

### ***Spektroskopische Symbole***

#### **Massenspektren**

M	Molekül
M <sup>+·</sup>	Molekülradikalkation
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
rel. Int.	relative Intensität

#### **NMR-Spektren**

CPMAS	Cross Polarization and Magic Angle Spinning
δ	chemische Verschiebung
m	Multiplett
ppm	parts per million
s	Singulett
t	Triplett
q	Quartett
br	breit

Teile des Inhalts dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder vorgestellt worden:

"Loading of Mesoporous MCM-41 with Silicon and Germanium Using Novel Organometallic Precursors", S. Altmaier, P. Behrens, K. Dittmar, P. Jutzi, 14. Deutsche Zeolith-Tagung, Frankfurt am Main, 6.-8. März **2002**.

Cyclopentadienyl Germanes as Novel Precursors For The Chemical Vapour Deposition of Thin Germanium Films, K. Dittmar, P. Jutzi, G. Reiss, J. Schmalhorst, *Chem. Vap. Deposition*. **2001**, 7, 5, 193.

"Synthesis of Cyclopentadienyl Germanes and their Fragmentation under Thermal CVD Conditions", K. Dittmar, J. Dahlhaus, P. Jutzi, 27. GDCh-Hauptversammlung und 37. IUPAC-Kongress, Berlin, 14.-19. August **1999**.

## **Inhaltsverzeichnis**

**Einleitung ..... 1**

---

### **Kapitel 1: Cyclopentadienylsubstituierte Germane – Synthese, Stabilität und Fragmentierungsmechanismen im CVD-Prozeß**

<b>1.1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>Bisheriger Kenntnisstand.....</b>	<b>13</b>
1.2.1	<i>Cyclopentadienylgermane.....</i>	13
1.2.2	<i>Chemische Gasphasenabscheidung von Germanium.....</i>	14
<b>1.3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>19</b>
1.3.1	<i>Synthese und Reaktivität cyclopentadienylsubstituierter Germane.....</i>	19
1.3.2	<i>Stabilität der Germane .....</i>	23
1.3.3	<i>Aufbau des Cold-Wall-MOCVD-Reaktors.....</i>	25
1.3.4	<i>Thermolyse verschieden substituierter Cyclopentadienylgermane.....</i>	28
1.3.5	<i>Ex-situ Analytik.....</i>	38
1.3.6	<i>Fazit.....</i>	41
<b>1.4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>41</b>
<b>1.5</b>	<b>Literatur und Anmerkungen.....</b>	<b>48</b>

## **Kapitel 2: Abscheidung von Germanium und Silicium in mesoporösem MCM 41**

<b>2.1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>51</b>
<b>2.2</b>	<b>Bisheriger Kenntnisstand.....</b>	<b>52</b>
2.2.1	<i>MCM-41 .....</i>	52
2.2.2	<i>Nanopartikel in mikro- und mesoporösen Materialien .....</i>	53
<b>2.3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>58</b>
2.3.1	<i>Abscheidung von Germanium und Silicium in MCM-41.....</i>	58
2.3.1.1	<i>Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln in MCM-41 .....</i>	60
2.3.2	<i>Charakterisierung von Nanopartikeln in MCM-41.....</i>	62
2.3.2.1	<i>Elementanalyse mittels EDX-Verfahren .....</i>	62
2.3.2.2	<i>Adsorptionsmessungen .....</i>	64
2.3.2.3	<i>XRD-Analytik.....</i>	72
2.3.2.4	<i>Festkörper-<sup>29</sup>Si(CPMAS)-NMR-Untersuchungen.....</i>	75
2.3.2.5	<i>UV/VIS-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie.....</i>	78
2.3.3	<i>Fazit .....</i>	82
<b>2.4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>84</b>
<b>2.5</b>	<b>Literatur und Anmerkungen.....</b>	<b>86</b>

---

## **Kapitel 3: Disiloxane als potentielle Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von SiO<sub>x</sub>:H-Schichten**

<b>3.1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>91</b>
<b>3.2</b>	<b>Bisheriger Kenntnisstand.....</b>	<b>92</b>
3.2.1	<i>Poröses Silicium und Siloxene .....</i>	92
3.2.2	<i>Zur Chemie von Disiloxan .....</i>	94
3.2.3	<i>Pentamethylcyclopentadienylsubstituierte Silicium-Sauerstoff-Systeme ....</i>	96
<b>3.3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>98</b>
3.3.1	<i>Pyrolyse von Disiloxan.....</i>	98
3.3.2	<i>Versuche zur Darstellung von Cp*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub>.....</i>	106
<b>3.4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>115</b>
<b>3.5</b>	<b>Literatur und Anmerkungen.....</b>	<b>130</b>

---

<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>136</b>
---	------------

<b>Anhang I:</b>	Grundlagen des Quantum-Confinement-Modells .....	<b>142</b>
<b>Anhang II:</b>	Berechnung der Germaniumanteile bei vollständiger Füllung bzw. vollständiger Belegung der Oberfläche der Poren von MCM-41 .....	<b>143</b>
<b>Anhang III:</b>	Fehlerrechnung .....	<b>145</b>
<b>Anhang IV:</b>	Kristallstrukturdaten von $\text{Cp}^{4\text{M}}_2\text{GeH}_2$ <b>10</b> .....	<b>147</b>

### Einleitung

Im Jahre 1871 sagte Mendelejew aufgrund seines Periodensystems die Existenz eines Elementes mit dem Atom-Gewicht 72 und der Dichte 5.5 voraus, das in seinen Eigenschaften etwa zwischen Silicium und Zinn stehe.<sup>[1]</sup> Zunächst wurde es als Eka-Silicium bezeichnet. 1886 isolierte Clemens Winkler dieses Element, nachdem ihm bei der quantitativen Analyse des kurz zuvor entdeckten Silberminerals Argyrodit stets ein Fehlbetrag von 7 % aufgefallen war; er nannte es Germanium. Die Gewinnung von elementarem Germanium erfolgte im gleichen Jahr durch Reduktion des aus Argyrodit gewonnenen Sulfids mit Wasserstoff. Die gefundenen chemischen und physikalischen Eigenschaften stimmten sehr gut mit den von Mendelejew vorhergesagten überein (Tabelle 1).<sup>[2]</sup>

	Eka-Silicium	Germanium	
	Mendelejew 1871	Winkler 1886	Heutige Werte
Rel. Atommasse	72	72.32	72.61
Farbe	Dunkelgrau	Grauweiß	Grauweiß
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.5	5.47	5.323
Atomvolumen [cm <sup>3</sup> ]	13	13.22	13.57
Spez. Wärme [J/gK]	0.306	0.318	0.310
Schmelzpunkt [°C]	Hoch	-	937.4
Wertigkeit	4	4	4 und 2
Oxid: Formel	Eka-SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.7	4.703	4.228
Eigenschaften	Überwiegend sauer	Bestätigt	Bestätigt
Chlorid: Formel	Eka-SiCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.9	1.887	1.8443
Siedepunkt [°C]	60-100	86	83.1
Ethylverbindung: Formel	Eka-Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0.96	0.99	0.991
Siedepunkt [°C]	160	163	162.5

Tabelle 1: Vorausgesagte und gefundene Eigenschaften von Germanium.

Germanium ist ein in Form von Oktaedern kristallisierender, sehr spröder Feststoff; seine Struktur entspricht der des ebenfalls kubisch kristallisierenden Diamants (Ge-Ge-Abstand: 244.5 pm).

Mit der Entwicklung des Transistors im Jahre 1947 erlangte das Germanium industrielle Bedeutung.<sup>[3]</sup> Bis in die 70er Jahre bildete Germanium den Grundstein für die Halbleitertechnik, ehe es sukzessive durch das preiswertere Silicium ersetzt wurde. Heutzutage werden annähernd 50% des Weltverbrauches an Germanium für Infrarotoptiken eingesetzt. Hierbei macht man sich die Durchlässigkeit von Germanium für Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich von 7 bis 14  $\mu\text{m}$  zur Herstellung von Linsen und Fenstern zu Nutze. Doch auch die Mikroelektronik setzt weiterhin auf den Einsatz von Germanium. Dabei steht die Verwendung von Germanium im Zusammenspiel mit anderen Halbleitermaterialien (z.B. GaAs) zur Herstellung integrierter Schaltkreise im Vordergrund.<sup>[4]</sup>

## **Gasphasenabscheidung**

Durch Beschichtung können die elektrischen, mechanischen, optischen oder chemischen Eigenschaften von Substraten deutlich verbessert werden. Die Anwendungen solcher Schichten erstrecken sich vom Verschleiß- und Korrosionsschutz über reibungsarme und Hochtemperatur-supraleitende Schichten bis hin zu dünnen Schichten mit Einsatz in der Halbleitertechnik.

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) ist ein allgemeines Verfahren zur Beschichtung verschiedenster Materialien. Dabei werden Moleküle durch die Gasphase zum Substrat transportiert, an dessen Oberfläche sie zu einem fest haftenden Film reagieren.<sup>[5][6][7][8]</sup> Die chemisch-reaktive Komponente grenzt die CVD-Verfahren grundsätzlich von den physikalischen Verfahren (Physical Vapor Deposition, PVD) ab. Im PVD-Prozeß werden meist die Elemente als Precursor zum Aufbau von Schichten eingesetzt. Die Verwendung chemischer Verbindungen eröffnet eine Vielfalt möglicher Prozeßführungen in CVD-Verfahren. Vor allem die Beschichtung dreidimensional geformter Körper ist besser mit CVD-Techniken zu realisieren.

Für viele Anwendungen der Halbleitertechnik ist die Verfügbarkeit des Halbleiters in dünnen Schichten Voraussetzung. Häufig handelt es sich bei den elektronischen Bauteilen um Multischichtsysteme, bei denen verschiedene Halbleitermaterialien in definierten Schichtdicken aufeinander aufgebracht sind. Beim Aufbringen von Multischichtsystemen ist die präzise Grenzschichtkontrolle ein entscheidendes Kriterium. Dafür ist eine niedrige Prozeßtemperatur notwendig, da sonst die temperaturbedingte starke Diffusion die Herstellung scharfer Grenzflächen verhindert. Der Prozeß der *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) hat sich unter bestimmten Gesichtspunkten als besonders vorteilhaft erwiesen.<sup>[9]</sup> Bei diesem Verfahren werden Metallorganika als Precursor im CVD-Prozeß eingesetzt. Metallorganische Verbindungen sind im Gegensatz zu vielen einfachen anorganischen Derivaten kinetisch labil. Der MOCVD-Prozeß wird daher bei einer deutlich niedrigeren Temperatur realisiert. Auf diese Weise sind nicht nur ortsselektive Abscheidungen möglich, sondern auch der Aufbau komplizierter Multischichtsysteme oder die Herstellung thermodynamisch metastabiler Phasen.<sup>[10]</sup> Die Bedeutung dieses Verfahrens äußert sich in einer Vielzahl von Monographien und Veröffentlichungen.<sup>[11][12][13][14]</sup> Seit 1995 erscheint mit „*Chemical Vapor Deposition*“ eine Zeitschrift, die sich speziell mit den neuesten Ergebnissen zu diesem Gebiet befaßt. Neben präparativen Aspekten werden aber auch zunehmend mechanistische Fragestellungen (wie z.B. Elementarschritte der Schichtbildung) und technisch-orientierte Fragestellungen (wie z.B. Reaktordesign, In-situ-Analytik) behandelt. In diesem stark interdisziplinär orientierten Gebiet ist eine enge Kooperation von Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern nötig. In der von der DFG geförderten Forschergruppe „Nanometerschichtsysteme“ an der Universität Bielefeld haben experimentell ausgerichtete Chemiker und Physiker gemeinsam an der Entwicklung und Erforschung neuer chemischer und physikalischer Ansätze für Abscheidung, Wachstum und Lateralstrukturierung von Schichten und Schichtsystemen gearbeitet.<sup>[15]</sup> Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen dieser Forschergruppe angefertigt.

MOCVD-Quellmaterialien, die zur Abscheidung dünner Schichten eingesetzt werden sollen, erfüllen im idealen Fall die folgenden Eigenschaften:

- Die materialkonstituierenden chemischen Strukturelemente sind entweder vollständig oder teilweise im Precursor enthalten,
- die Substanz ist in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit zugänglich,
- der Dampfdruck des Precursors ist ausreichend,
- das Quellmaterial weist eine unter Verdampfungsbedingungen lange Haltbarkeit auf,
- der Precursor zeigt eine definierte Fragmentierung (bei möglichst niedrigen Temperaturen) durch
  - Sollbruchstellen im Molekül
  - stabile und flüchtige Abgangsgruppen,
- geringe Toxizität des Precursors und seiner Abbauprodukte,
- einfache und sichere Handhabung der Verbindungen.

Die Synthese von Precursoren, die einen Großteil der oben genannten Eigenschaften in sich vereinen, stellt eine große Herausforderung an den präparativ arbeitenden Metallorganiker dar.

Als organischer Bestandteil bei der Darstellung neuer MOCVD-Precursor hat sich neben  $\beta$ -H-eliminierungsfähigen Substituenten<sup>[16][17][18][19]</sup> der Pentamethylcyclopentadienyl-Substituent (Cp\*) als besonders geeignet erwiesen.<sup>[20][21][22][23]</sup> Die besondere Stabilität des Pentamethylcyclopentadienyl-Radikals konnte erstmalig durch Davies und Luszyk im Rahmen ESR-spektroskopischer Untersuchungen an Cyclopentadienylradikalen nachgewiesen werden.<sup>[24]</sup> So lassen sich auf einfache Weise durch Thermolyse oder Bestrahlung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl) **A** Cp\*-Radikale **B** bilden (*Abb. 1*). Neben der Dimerisierung als reversible Rückreaktion wurde die irreversible Disproportionierung der Radikale in Cp\*H **C** und Tetramethylfulven **D** als weitere Stabilisierungsreaktion der Cp\*-Radikale gefunden.

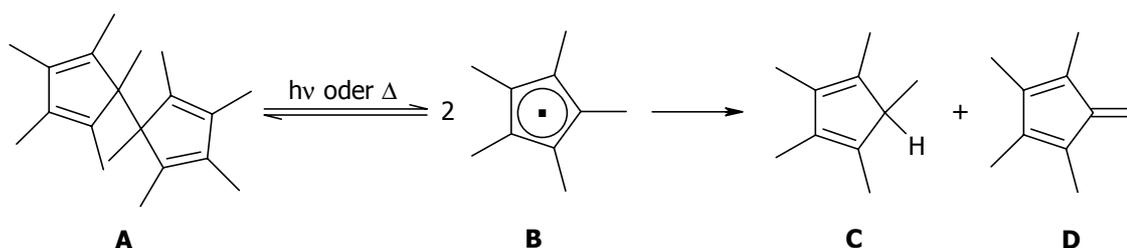


Abb. 1: Bildung von Cp\*-Radikalen und ihre Stabilisierung zu Cp\*H und TMF.

Culshaw und Walton bestimmten unter Verwendung der ESR-Spektroskopie für die Bildungsenthalpie von Cp\*-Radikalen einen Wert von 10.7 kcal/mol.<sup>[25]</sup> Theoretische Betrachtungen auf der Basis von Kraftfeldrechnungen ließen hierfür einen größeren Wert (14.1 kcal/mol) erwarten.<sup>[26]</sup> Aus diesem Grund untersuchten Roth et al. die Thermolyse von **A** mit Hilfe der Sauerstoff-Abfangtechnik in überkritischem CO<sub>2</sub>, wobei die Disproportionierung der Cp\*-Radikale in den kinetischen Betrachtungen berücksichtigt wurde.<sup>[27]</sup> Aus den Untersuchungen ergibt sich für  $\Delta H_f^\circ(\text{Cp}^*\text{-Radikal})$  ein Wert von 16.1 kcal/mol, der um gut 5.5 kcal/mol über dem von Culshaw und Walton bestimmten Wert liegt.

Das Cp\*-Radikal ist im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung deutlich stabiler, wie eine Gegenüberstellung der Radikalstabilisierungsenergien (RSE) für Cp- und Cp\*-Radikal zeigt (Tabelle 2).

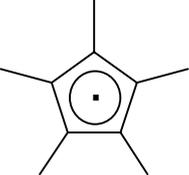
Substanz	RSE ber. [kcal/mol]	RSE exp. [kcal/mol]
	17.1	15.4 - 17.5
	21.3	26.4 - 27.4

Tabelle 2: Berechnete und experimentell bestimmte RSE von Cp- und Cp\*-Radikal.<sup>[26]</sup>

Die Kraftfeldrechnung liefert für das Cp\*-Radikal eine um 4.2 kcal/mol größere Radikalstabilisierungsenergie als für das unsubstituierte Analogon. Diese Vergrößerung

der RSE beruht auf dem positiven induktiven Effekt der Methylgruppen, der zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Ring und damit zu einer Stabilisierung des SOMO im Radikal beiträgt.<sup>[28]</sup>

Die experimentell bestimmte Radikalstabilisierungsenergie für das Cp-Radikal zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch bestimmten Wert. Dagegen ist die experimentelle RSE für das Cp\*-Radikal um ca. 6 kcal/mol größer als der aus Kraftfeldrechnungen abgeleitete Wert; tatsächlich ist damit das Cp\*-Radikal um insgesamt 9.3 kcal/mol stabiler als das Cp-Radikal. Die zusätzliche Stabilisierung des permethylierten Radikals ist in dem Abbau von sterischer Energie bei der Radikalbildung begründet. Ein Vergleich der intrinsischen Radikalstabilisierungsenergien (IRSE) von Cp- und Cp\*-Radikal verdeutlicht dies. Bei der IRSE handelt es sich um eine aus Kraftfeldrechnungen abgeleitete RSE, die um die sterischen Energiebeiträge korrigiert wurde.<sup>[26]</sup> Unter Einbeziehung dieser Korrektur ergibt sich sowohl für das Cp- als auch für das Cp\*-Radikal ein Wert von 17.3 kcal/mol für die IRSE.

Für den experimentell arbeitenden Chemiker ist die Betrachtung von Radikalstabilisierungsenergien ein nützliches Instrument zur Abschätzung der Stabilität delocalisierter Radikale. Aus diesem Grund bietet sich ein Vergleich der RSE für das Cp\*-Radikal mit der anderer organischer Radikale an (*Tabelle 3*).

<b>R·</b>	<b>RSE [kcal/mol]</b>
<b>Allyl</b>	13.3
<b>Cp</b>	18.0
<b>Cp*</b>	26.4
<b>Benzyl</b>	11.3

*Tabelle 3: Radikalstabilisierungsenergien ausgewählter organischer Radikale.<sup>[26]</sup>*

Das Cp\*-Radikal mit der größten RSE erweist sich somit als stabiler als alle anderen gängigen Radikale, wie die folgende Stabilitätsreihenfolge belegt:

Stabilität (R·): Cp\* >> Cp > Allyl > Benzyl

Basierend auf diesen Betrachtungen sind Cp\*-Elementverbindungen prädestiniert für den Einsatz als Precursor im MOCVD-Prozeß. Für diese Verbindungen ist eine zusätzliche Schwächung der Cp\*(C)-El-Bindung zu erwarten, da mit größer werdendem Elementfragment der Anteil sterischer Energiebeiträge bei der Radikalbildung zunimmt. Die daraus resultierende hohe Bildungstendenz von Cp\*-Radikalen bedingt eine leichte Spaltbarkeit der Cp\*-El-Bindung, so daß Fragmentierungsreaktionen bevorzugt an der Sollbruchstelle ablaufen sollten. Die Verwendung von Cp\*-Elementverbindungen sollte somit die Abscheidung Kohlenstoff-freier Element-Schichten ermöglichen.

### **Mesoporöse Materialien**

Die Vorsilbe „meso“ stammt aus dem Griechischen (mesos) und hat die Bedeutung von „mitten oder zwischen“.<sup>[29]</sup> Mesoporöse Materialien enthalten, gemäß der IUPAC, Poren in der Größenordnung von 2 bis 50 nm und stehen damit zwischen mikroporösen (0.2 – 2 nm) und makroporösen Materialien (> 500 nm) (*Abb. 2*).<sup>[30]</sup>

Anorganische makroporöse Materialien sind wohlbekannt, so zum Beispiel poröse Gele oder Gläser.<sup>[31]</sup> Diese Substanzen besitzen wegen ihrer amorphen Struktur allgemein eine relativ breite Verteilung der Porengrößen. Sie finden typischerweise Anwendung bei Separationsprozessen oder als Katalysatormaterial.

Die am besten untersuchten Vertreter der mikroporösen Materialien sind die Zeolithe und deren verwandte Verbindungen. Es handelt sich dabei um Alumosilicate mit einem periodischen dreidimensionalen Netzwerk, wobei innerhalb des Netzwerkes definierte Hohlräume vorliegen. Wegen der Periodizität der Struktur dieser kristallinen Feststoffe weisen sie eine extrem enge Verteilung der Porengrößen auf. Dies ist für die größenspezifische Anwendung dieser Materialien als Absorber, Molekularsiebe oder formgebende Katalysatoren von besonderer Bedeutung. Als größter Nachteil der Zeolithe ist die Begrenzung der maximalen Porengröße auf 0.7 nm anzusehen.

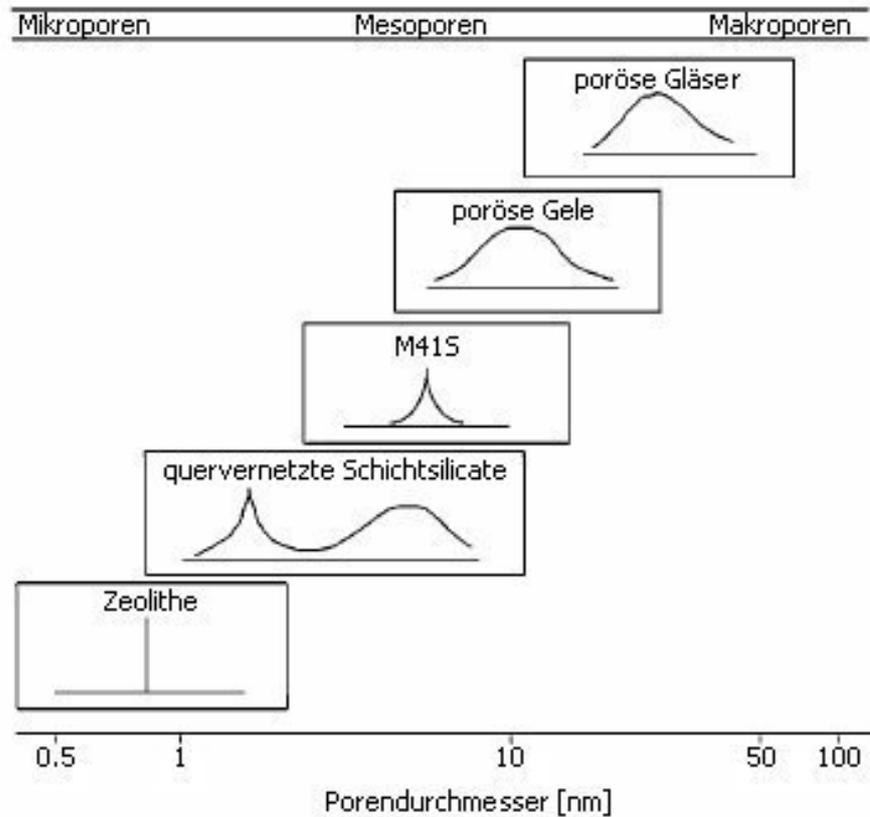


Abb. 2: Definition mikro-, meso- und makroporöser Materialien sowie repräsentative Materialien mit ihrer Porengrößenverteilung.<sup>[32]</sup>

Für eine Reihe technischer Anwendungen besteht ein Bedarf an mesoporösen Materialien, wie zum Beispiel für die Adsorption größerer organischer Moleküle (Biphenyle, Herbizide etc.) oder als Katalysatoren für Cracking-Prozesse hochmolekularer Ölfractionen.<sup>[33]</sup> Im Jahre 1992 gelang Mitarbeitern der Mobil Oil Research die Darstellung von Feststoffen mit steuerbarer Porengröße und einer engen Porengrößenverteilung.<sup>[34]</sup> Inzwischen ist eine ganze Anzahl von Materialien aus der M41S-Familie bekannt. Der am besten untersuchte Vertreter aus dieser Reihe ist MCM-41 (Mobil Composition of Matter-41), in dem eine reguläre Anordnung hexagonaler Poren vorliegt. Die Nutzung von MCM-41 als Adsorptions- oder Chromatographiematerial, als Träger für Katalysatoren sowie als strukturdirigierendes Substrat bei der Darstellung von Nanopartikeln ist Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[35][36][37][38]</sup>

Die Ziele der vorliegenden Dissertation sind die Synthese cyclopentadienylsubstituierter Germanium-Verbindungen, die Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens im MOCVD-Prozeß sowie die Charakterisierung der erhaltenen Schichten. Ferner soll die Thermolyse cyclopentadienylhaltiger Germanium- und Siliciumprecursor in mesoporösen Materialien untersucht werden. Das Ziel dabei ist die Bildung von Nanopartikeln, bei denen besondere Materialeigenschaften zu erwarten sind. Die Darstellung von  $\text{SiO}_x\text{:H}$ -Systemen durch Thermolyse von Disiloxan ist ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit.

Es ergibt sich somit folgende inhaltliche Gliederung:

- **Kapitel 1** beschreibt die Synthese cyclopentadienylsubstituierter Germane sowie deren Reaktivität. Durch In-situ-Massenspektrometrie wird das Fragmentierungsverhalten der Germane aufgeklärt und mit anderen Organogermanen verglichen. Die erhaltenen Schichten werden näher auf ihre Zusammensetzung und Morphologie hin analysiert.
- **Kapitel 2** behandelt die Thermolyse cyclopentadienylhaltiger Germanium- und Silicium-Verbindungen in mesoporösen Materialien sowie die Untersuchung der resultierenden Materialeigenschaften. Eine zentrale Fragestellung ist dabei der Einfluß der „Nanoreaktionsräume“ auf die Bildung von Nanopartikeln und auf die daraus resultierenden Eigenschaften wie z.B. die Fluoreszenz.
- In **Kapitel 3** werden die Thermolyse von Disiloxan sowie Versuche zur Charakterisierung der erhaltenen Schichten beschrieben. Daneben beschäftigt sich dieser Abschnitt mit Versuchen zur Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{OSiH}_3$ .

### Literatur

- [1] *Römpp Chemie Lexikon*, Bd. 2, Stichwort „Germanium“, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag, Stuttgart **1995**, 1543.
- [2] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York, **1995**, 953.
- [3] J. S. Kilby, *CHEMPHYSICHEM* **2001**, 2, 482.
- [4] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, **2001** Electronic Release.
- [5] T. Kodas, M. Hampden-Smith (eds.), *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [6] W. S. Rees (ed.), *CVD of Nonmetals*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] R. A. Fischer, *Chem. unserer Zeit* **1995**, 29, 141.
- [8] A. C. Jones, *Chem. Brit.* **1995**, 389.
- [9] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of compound semiconductors*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [10] S. Nakamura, *MRS Bulletin* **1998**, 23, 37.
- [11] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, Noyes Publications, New Jersey, **1992**.
- [12] A. Weber, *Spektr. d. Wissenschaft* **1996**, 86.
- [13] E. Unger, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 148.
- [14] M. Razeghi, *The MOCVD Challenge*, Bd. 1, Adam Hilger, Bristol, **1989**.
- [15] DFG-Forscherguppe zum Thema: *Neue chemische und physikalische Ansätze für Abscheidung, Wachstum und Lateralstrukturierung von Nanometerschichtsystemen*, Universität Bielefeld, **1995-2002**.
- [16] A. C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 101.
- [17] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Polyhedron* **1994**, 13, 1149.
- [18] S. Bensiek, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [19] S. Pilotek, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [20] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, 6, 123.
- [21] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.

- [22] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 377.
- [23] A. Klipp, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [24] A. G. Davies, J. Lusztyk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1981**, 692.
- [25] P. N. Culshaw, J. C. Walton, L. Hughes, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1993**, 879.
- [26] W. R. Roth, V. Staemmler, M. Naumann, C. Schmuck, *Liebigs. Ann.* **1995**, 1061.
- [27] W. R. Roth, F. Hunold, *Liebigs. Ann.* **1995**, 1119.
- [28] Gemäß MO-Betrachtungen hat das SOMO in Cp- und Cp\*-Radikalen bindenden Charakter und wird aus diesem Grund durch induktive Effekte stabilisiert.
- [29] *Römpp Chemie Lexikon*, Bd. 4, Stichwort „Meso“, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, 2700.
- [30] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [31] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [32] M. Lindén, S. Schacht, F. Schüth, A. Steel, K. K. Unger, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 177.
- [33] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 127.
- [34] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [35] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 38, 58.
- [36] R. Leon, D. Margolese, G. Stucky, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 2285.
- [37] Ö. Dag, G. A. Ozin, H. Yang, C. Reber, G. Bussiere, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 474.
- [38] E. Chomski, Ö. Dag, G. A. Ozin, A. Kuperman, N. Coombs, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 8.

## **Kapitel 1: Cyclopentadienylsubstituierte Germane – Synthese, Stabilität und Fragmentierungsmechanismen im CVD-Prozeß**

### **1.1 Einleitung**

Der rasante Fortschritt auf dem Gebiet der Halbleitertechnik basiert auf der Entwicklung von Transistoren in den 40er Jahren.<sup>[1]</sup> Das Element Germanium diente damals als Basismaterial für die Herstellung elektronischer Bauteile und erlangte somit industrielle Bedeutung. Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde Germanium stetig durch das preiswertere Silicium ersetzt. Dennoch besteht weiterhin großes Interesse an der Verwendung von Germanium in der Halbleitertechnik, da Ladungsträger eine besonders hohe Mobilität in diesem Material aufweisen.<sup>[2]</sup> Diese Eigenschaft ist bei der Entwicklung von Hochleistungsbauteilen mit geringem Energieverlust sowie von Photodetektoren besonders vorteilhaft.<sup>[3][4]</sup> Aus diesem Grund spielt die Deposition von Germaniumschichten auch in der modernen Elektronikindustrie eine bedeutende Rolle. Desto mehr verwundert die beschränkte Anzahl an Publikationen zur Entwicklung neuartiger Precursor sowie zu Untersuchungen zur Abscheidung von Germaniumschichten.

Das vorliegende Kapitel beschreibt Untersuchungen zur Synthese und Stabilität cyclopentadienylhaltiger Germane, den Aufbau eines Cold-Wall-MOCVD-Reaktors sowie massenspektrometrische Untersuchungen zur Aufklärung der Fragmentierungsmechanismen bei der Deposition von Germaniumschichten. Zusätzlich werden die erhaltenen Schichten Ex-situ-analytisch untersucht, um die Leistungsfähigkeit der Precursor zu belegen.

## 1.2 Bisheriger Kenntnisstand

### 1.2.1 Cyclopentadienylgermane

Das erste cyclopentadienylsubstituierte Organogerman wurde bereits im Jahre 1962 von D. Seyferth und V. Mironov durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium mit Triphenylbromgerman erhalten.<sup>[5][6]</sup>

Das Hauptaugenmerk lag damals auf der Untersuchung des dynamischen Verhaltens dieser Verbindungen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie war eine junge und bestens geeignete Methode zur Untersuchung dieser Phänomene und ermöglichte einen tiefergehenden Einblick in die dynamische Bindungssituation.

Die erste Germanium-Verbindung mit einem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, das Cp\*GeMe<sub>3</sub>, wurde 1970 von A. Davison und P. E. Rakita durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Chlor(trimethyl)german in einer Metathese-reaktion synthetisiert (Abb. 1.1).<sup>[7]</sup>

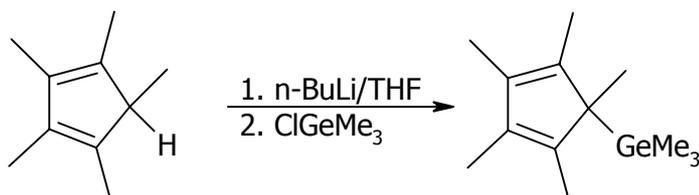


Abb. 1.1: Darstellung von (Pentamethylcyclopentadienyl)trimethylgerman.

Im Jahre 1983 sind weitere pentamethylcyclopentadienylsubstituierte Germane von P. Jutzi et al. via Metathese und sich anschließende nukleophile Substitutionsreaktionen am Germaniumzentrum erhalten worden, darunter auch Cp\*GeCl<sub>3</sub> **1**.<sup>[8]</sup>

Das Trihydridderivat **2** konnte erstmals im Jahre 1990 von J. Dahlhaus ausgehend von Cp\*GeCl<sub>3</sub> **1** durch Chlor-Wasserstoff-Austausch mit LiAlH<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O dargestellt werden (Abb. 1.2).<sup>[9]</sup>

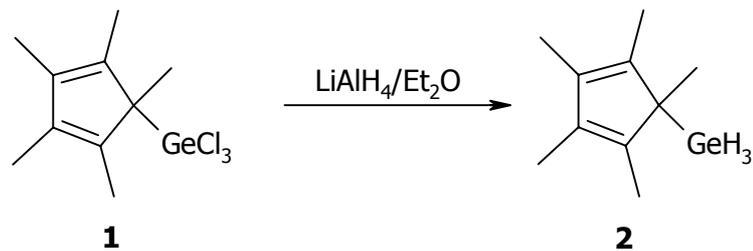


Abb. 1.2: Darstellung von (Pentamethylcyclopentadienyl)trihydrido-germane **2**.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden in der vorangehenden Diplomarbeit die unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylgermane **3-8** synthetisiert und charakterisiert (Abb. 1.3).<sup>[10]</sup>

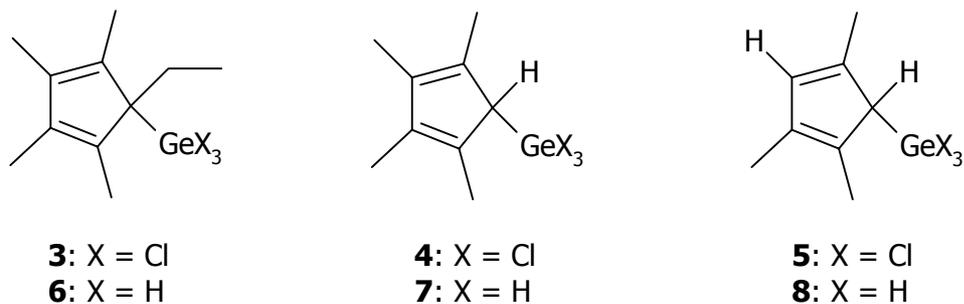


Abb. 1.3: Unterschiedlich substituierte Cyclopentadienylgermane.

### 1.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung von Germanium

Dünne Germaniumfilme sind in zahlreichen mikroelektronischen Anwendungen von enormer Relevanz. Die Verfahren zur Herstellung solcher Filme sind daher in den letzten Jahren stetig erweitert und verbessert worden. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Verwendung neuartiger Precursor und die Art der Energieeinkopplung zur Deposition von Germanium gelegt.

Das gängigste Beispiel ist der Einsatz des Elementhydrides ( $\text{GeH}_4$ ) im thermischen CVD-Prozeß, das sich bei Temperaturen oberhalb von  $350^\circ\text{C}$  unter Bildung von Germaniumfilmen zersetzt (Abb. 1.4).<sup>[11]</sup>

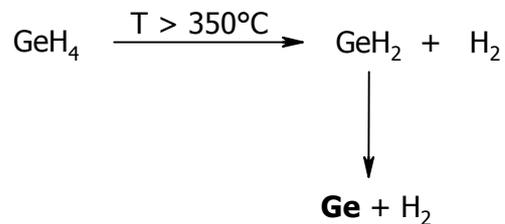


Abb. 1.4: Thermischer CVD-Prozeß von  $\text{GeH}_4$ .<sup>[11]</sup>

Theoretische Studien zur Zersetzung von  $\text{GeH}_4$  haben gezeigt, daß die Fragmentierung primär über die Bildung von  $\text{GeH}_2$  verläuft.<sup>[12]</sup> Bei der plasmagestützten CVD von  $\text{GeH}_4$  konnte dieses Modell experimentell bestätigt und  $\text{GeH}_2$  als schichtbildende Spezies identifiziert werden.

Der leicht entzündliche Charakter von  $\text{GeH}_4$  und die damit verbundenen Handhabungsschwierigkeiten führten zur Entwicklung organosubstituierter Germanium-Precursor, deren Reaktivität gegenüber Atmosphärien stark herabgesetzt ist. Die Entwicklung neuartiger Precursor basierte dabei auch auf Überlegungen zum Zersetzungsmechanismus im CVD-Prozeß, um die Kontamination der erhaltenen Schichten mit Kohlenstoff zu vermeiden. So beschreiben M. A. Ring et al. im Jahre 1981 mechanistische Studien zur thermischen Zersetzung von Methylgerman ( $\text{CH}_3\text{GeH}_3$ ) in der Gasphase.<sup>[13]</sup> Als primäre Zerfallsprodukte werden dabei ebenfalls zweiwertige Germaniumspezies ( $\text{CH}_3\text{GeH}$  und  $\text{GeH}_2$ ) beobachtet; radikalische Primärprozesse werden durch die Experimente nicht bestätigt. Für die Bildung nachgewiesener Methylradikale werden sekundäre Prozesse wie die homolytische Spaltung von im Primärprozeß gebildeten  $\text{CH}_3\text{GeH}$  verantwortlich gemacht.

Das Konzept der Substitution der Wasserstoffatome in  $\text{GeH}_4$  durch organische Reste wurde im Folgenden durch Morancho et al. erweitert.<sup>[14]</sup> Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die näher untersuchten organosubstituierten Germaniumprecursor. Als organische Gruppen wurden vornehmlich  $\beta$ -H-eliminierungsfähige Reste sowie Allyl-

und Vinylsysteme verwendet. Eine genauere Betrachtung der Pyrolyseprodukte legt die Zersetzung unter Bildung der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe nahe.

Precursor	Minimale Zersetzungstemperatur [°C]	Pyrolyseprodukte
GeEt <sub>4</sub>	400	Ethylen, H <sub>2</sub>
Et <sub>3</sub> GeH	350	Ethylen, H <sub>2</sub>
Et <sub>3</sub> Ge(vinyl)	380	Ethylen, H <sub>2</sub>
Et <sub>3</sub> Ge(allyl)	380	Ethylen, Propen, H <sub>2</sub>
Me <sub>2</sub> Ge(vinyl) <sub>2</sub>	450	Methan, Ethylen, Acetylen, Butadien, H <sub>2</sub>
Et <sub>2</sub> Ge(allyl) <sub>2</sub>	380	Ethylen, Propen, Hexadien, H <sub>2</sub>
Ge(vinyl) <sub>4</sub>	450	Ethylen, Acetylen, Butadien, H <sub>2</sub>
Ge(allyl) <sub>4</sub>	350	Propen, Hexadien, H <sub>2</sub>
(allyl) <sub>2</sub> Ge(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> )	350	Propen, Hexadien, Isopren, H <sub>2</sub>
Ge(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350	Isopren, H <sub>2</sub>

Tabelle 1.1: CVD-Precursor zur Abscheidung von Germanium.<sup>[14]</sup>

Im Falle von GeEt<sub>4</sub> wurden durch Maury et al. nähere Untersuchungen zum Pyrolysemechanismus vorgenommen.<sup>[15][16]</sup> Es konnten dabei ebenfalls keine radikalischen Prozesse nachgewiesen werden; als Pyrolyseprodukte wurden C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gaschromatographisch nachgewiesen. Die Autoren schließen daraus auf eine Zersetzung via β-H-Eliminierung (Abb. 1.5, Reaktion 1), gefolgt von einer Hydrierung des intermediär gebildeten Ethens (Abb. 1.5, Reaktion 2,).

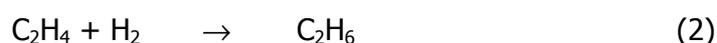
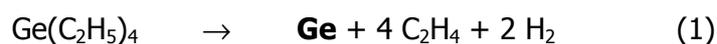


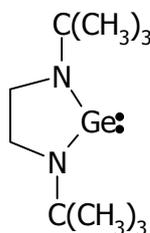
Abb. 1.5: Mechanismus der Thermolyse von GeEt<sub>4</sub>.<sup>[15]</sup>

## Kapitel 1: Cyclopentadienylsubstituierte Germane – Synthese, Stabilität...

Die Nutzbarkeit dieser Precursor wird durch Verunreinigungen der erhaltenen Germaniumschichten mit Kohlenstoff stark eingeschränkt. Für den Grad der Kohlenstoffkontamination spielt die Substrattemperatur im thermischen CVD-Prozeß eine entscheidende Rolle. Geringere Temperaturen des Substrates führen in der Regel zu stärkeren Verunreinigungen der Schichten mit Kohlenstoff. Aus diesem Grunde werden bezüglich der Kohlenstoffkontamination bei Verwendung der in *Tabelle 1.1* angegebenen Precursor bessere Ergebnisse bei Temperaturen in Bereichen oberhalb von 400°C erzielt. Auf der anderen Seite sind niedrigere Depositionstemperaturen zur Vermeidung von Diffusionsphänomenen, gerade auch bei orts aufgelöster Abscheidung, wünschenswert.

Zur Umgehung hoher Substrattemperaturen werden oft alternative Methoden der Energieeinkopplung im CVD-Prozeß verwendet. So haben Pola et al. Germaniumfilme durch LPCVD (Laser-induced Photolytic Chemical Vapor Deposition) mit Ethylgermanen sowie Tetramethylgerman erhalten.<sup>[17][18]</sup> Im letzteren Falle werden Germaniumschichten erhalten, die durch Adsorption von Tetramethylgerman auf der Germaniumoberfläche Anteile von Kohlenstoff enthalten. Als Zersetzungsprodukte werden CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> detektiert, die durch Radikalprozesse und Wasserstoffabspaltung entstehen. Daneben zeigt sich, daß bei der LPCVD inhomogene Germaniumschichten gebildet werden, so daß dieses Verfahren keine Bedeutung für die Erzeugung von Germaniumschichten erlangt hat.

Die konsequente Fortführung der Erkenntnis, daß zweiwertigen Germaniumspezies im thermischen CVD-Prozeß eine bedeutende Rolle zukommt, ist der Einsatz eines gesättigten cyclischen Germylens, das 2,5-Bis(*tert*-Butyl)-2,5-diaza-1-germacyclopentan, durch Veprek et al. im Jahre 1996 (*Abb. 1.6*).<sup>[19][20]</sup>



*Abb. 1.6: 2,5-Bis(tert-Butyl)-2,5-diaza-1-germacyclopentan als CVD-Precursor.*

## Kapitel 1: Cyclopentadienylsubstituierte Germane – Synthese, Stabilität...

Bei Einsatz dieses Precursors im thermischen CVD-Prozeß werden bereits bei Temperaturen oberhalb von 140°C Germaniumschichten erhalten. Dies ist die niedrigste bislang bekannte Abscheidungstemperatur für ein Organogerman. Bei Verwendung dieser Verbindung als Precursor gelang den Autoren die ortsselektive Abscheidung von Germanium auf einem vorstrukturierten Substrat. Ein großer Nachteil dieser Verbindung wird bei der Betrachtung des Zersetzungsmechanismus (Abb. 1.7) deutlich.<sup>[21]</sup> Bei Temperaturen oberhalb von 140°C findet eine bimolekulare Reaktion statt, bei der zwei Moleküle der gesättigten Spezies unter Abscheidung eines Äquivalentes Germanium und unter Bildung der ungesättigten Spezies sowie des entsprechenden Diamins miteinander reagieren. Somit beträgt die Ausbeute an deponiertem Germanium in diesem Temperaturbereich nur 50%. Um eine quantitative Abscheidung von Germanium zu erhalten, sind Temperaturen oberhalb von 630°C erforderlich; bei diesen Bedingungen findet eine weitergehende Zersetzung des organischen Restes unter Bildung kleinerer organischer Fragmente statt.

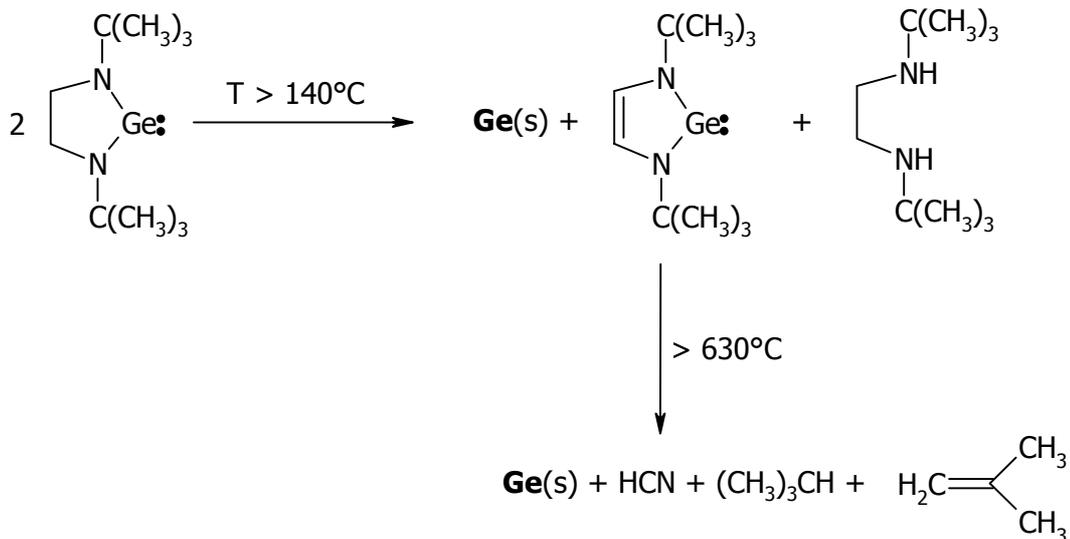


Abb. 1.7: Mechanismus der Zersetzung von 2,5-Bis(tert-Butyl)-2,5-diaza-1-germacyclopentan im thermischen CVD-Prozeß.<sup>[21]</sup>

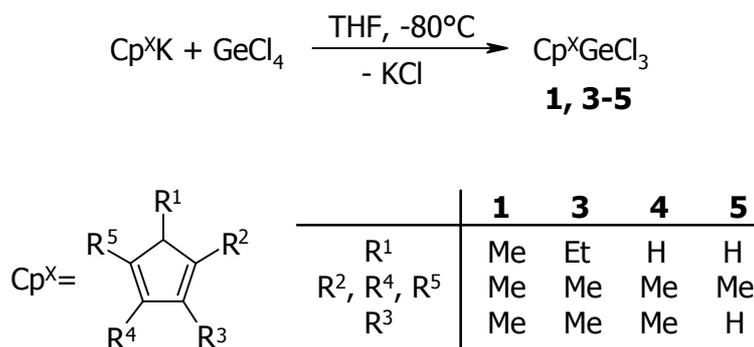
Eine weitere vielversprechende Variante resultiert aus den positiven Erfahrungen mit Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen, die sich bereits als Precursor zur Abscheidung von Hauptgruppenelementen (z.B.  $\text{Al}^{[22]}$ ,  $\text{Ga}^{[23][24]}$ ,  $\text{As}^{[25]}$ ) als geeignet erwiesen haben.

Der Einsatz pentamethylcyclopentadienylsubstituierter Silane als Precursor für die Abscheidung von Silicium in unterschiedlichen CVD-Prozessen hat sich bestens bewährt.<sup>[9][26][27]</sup> Neben dem Cp\*SiH<sub>3</sub> wurde auch das entsprechende Disilan bezüglich seiner Eignung als Precursor näher untersucht.<sup>[28][29]</sup> Der Pentamethylcyclopentadienyl-Rest zeigt einen ausgesprochenen Fluchtgruppencharakter, der aus einer hohen Stabilität der gebildeten Cp\*-Radikale resultiert (siehe **Einleitung**); die Kontamination der erhaltenen Schichten mit Kohlenstoff wird auf diese Weise weitestgehend vermieden. Aus diesem Grund wurden unterschiedlich substituierte Cyclopentadienyl-Germane (Cp\*GeH<sub>3</sub> **2**, Cp<sup>Et4M</sup>GeH<sub>3</sub> **6**, Cp<sup>4M</sup>GeH<sub>3</sub> **7**, Cp<sup>3M</sup>GeH<sub>3</sub> **8**) synthetisiert und thermolysiert, wobei weitergehende mechanistische Untersuchungen sowie eine nähergehende Analytik der erhaltenen Schichten bislang nicht durchgeführt worden sind.<sup>[10]</sup> Diese Untersuchungen sind Bestandteil dieser Arbeit und werden im folgenden vorgestellt.

## **1.3 Ergebnisse und Diskussion**

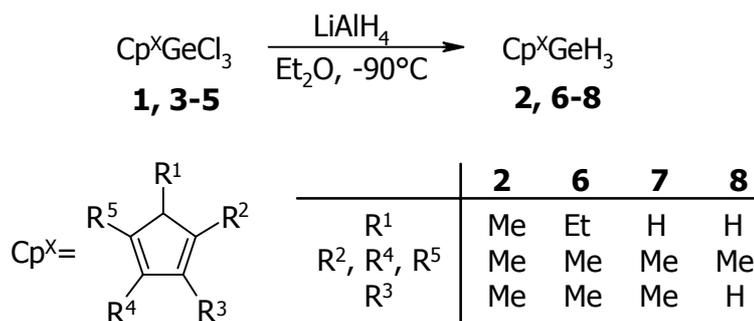
### **1.3.1 Synthese und Reaktivität cyclopentadienylsubstituierter Germane**

Während Trichlor(cyclopentadienyl)germane durch Umsetzung von Cp<sup>X</sup>Li mit Germaniumchlorid nur in Ausbeuten von ungefähr 55% erhalten werden,<sup>[9][10]</sup> läßt sich die Synthese durch Verwendung der entsprechenden Kaliumcyclopentadienide bei der Metathese verbessern (*Abb. 1.8*). Die Trichlor(cyclopentadienyl)germane können nun mit einer Ausbeute von bis zu 88% erhalten werden. Die jeweilige Cyclopentadienylkalium-Suspension wird langsam zu der auf -80°C gekühlten Germanium(IV)chloridhaltigen THF-Lösung getropft, um die Bildung von Bis(cyclopentadienyl)derivaten zu vermeiden.



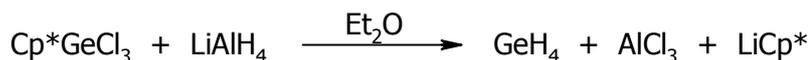
*Abb. 1.8: Optimierte Synthese der Trichlor(cyclopentadienyl)germane **1, 3-5**.*

Durch Umsetzung der Cp-Trichlorgermane mit LiAlH<sub>4</sub> lassen sich unter Cl-H-Austausch die entsprechenden Cyclopentadienylgermane synthetisieren (*Abb. 1.9*).



*Abb. 1.9: Darstellung der Cyclopentadienylgermane **2, 6-8**.*

Aufgrund der guten Fluchtgruppeneigenschaften der Cyclopentadienyl-Einheiten<sup>[30]</sup> muß die Reaktion bei tiefen Temperaturen (-90°C) durchgeführt werden, um eine Abspaltung der Cyclopentadienyl-Liganden unter Freisetzung von GeH<sub>4</sub> zu vermeiden:



Zusätzlich ist es zwingend erforderlich, entstandenes Aluminiumtrichlorid vor der Destillation vollständig zu entfernen, da AlCl<sub>3</sub> in Abwesenheit von Ether die Zersetzung der Organogermane katalysiert; die entsprechenden Cyclopentadiene werden NMR-spektroskopisch als Hauptprodukt identifiziert (*Abb. 1.10*).

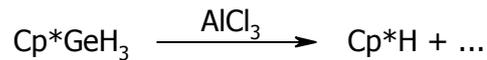


Abb. 1.10:  $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Zersetzung von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2**.

Ähnliche  $\text{AlCl}_3$ -vermittelte Zersetzungsreaktionen sind bereits für Organosilane seit längerer Zeit bekannt.<sup>[31]</sup>

Um die Leistungsfähigkeit der Cyclopentadienylgermane im MOCVD-Prozeß zu demonstrieren, wird als Vergleichssubstanz Benzylgerman **9** dargestellt. Aufgrund der bekannten leichten Spaltbarkeit benzyli-scher C-El-Bindungen werden für Benzylgerman ebenfalls niedrige Abscheidungs-temperaturen erwartet (Abb. 1.11).<sup>[32]</sup> Mit einer Radikalstabilisierungsenergie von 11.3 kcal/mol weisen Benzylradikale eine mit Allylradikalen vergleichbare Stabilität auf (siehe **Einleitung**).

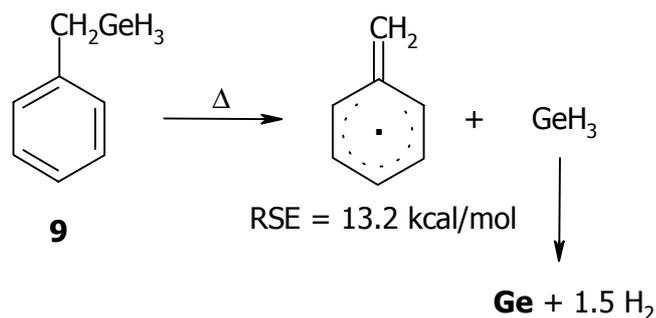


Abb. 1.11: Erwartete Fragmentierung von **9** im MOCVD-Prozeß.

Unter MS-Bedingungen verläuft die Spaltung unter Entstehung eines Benzyl-Kations, dessen hohe Bildungstendenz auf die Umlagerung zum stabilen Tropylium-Ion zurückzuführen ist (Abb. 1.12).<sup>[33]</sup>

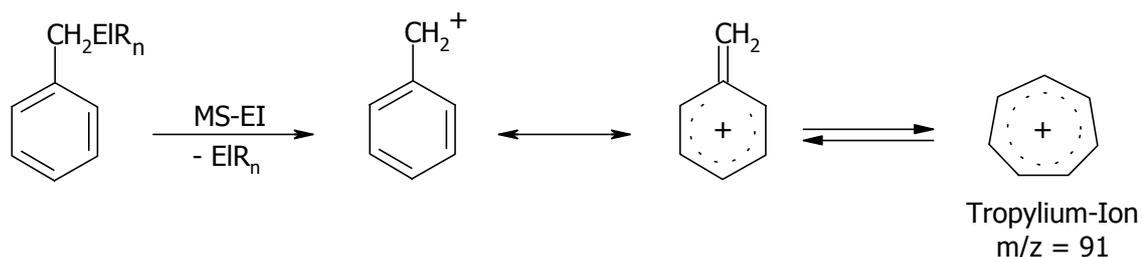


Abb. 1.12: Benzylspaltung und Bildung des Tropylium-Ions unter MS-Bedingungen.

Die Synthese von **9** gelingt durch Metathese des Benzylgrignards mit  $\text{GeCl}_4$  und anschließenden Cl-H-Austausch mit  $\text{LiAlH}_4$  bei  $-90^\circ\text{C}$  (Abb. 1.13). Die Ausbeute an Benzylgerman **9** beträgt 31% über alle Stufen. Wie schon bei den Cyclopentadienylgermanen **2** und **6-8** ist es auch hier unerlässlich, beide Reaktionsschritte bei tiefen Temperaturen durchzuführen, um eine Mehrfachsubstitution am Germaniumzentrum bzw. eine Abspaltung des Liganden zu verhindern.

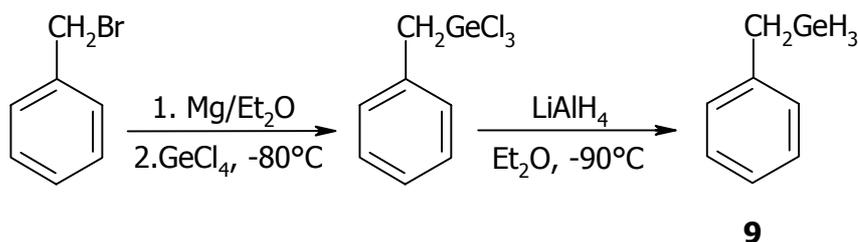


Abb. 1.13: Synthese von Benzylgerman **9**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** beobachtet man vier Signalgruppen. Bei 2.09 ppm wird ein Resonanzsignal für die Protonen der Benzylgruppe erhalten. Das Resonanzsignal bei 3.69 ppm ist den Germanium-ständigen Wasserstoffatomen zuzuordnen. In den Bereichen von 6.91-6.97 ppm und 7.07-7.15 ppm erhält man Signale für die Protonen des aromatischen Ringes. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Resonanzsignal bei 15.5 ppm für das benzyliche Kohlenstoffatom und vier Signale im Bereich von 125.1 bis 141.4 ppm für die Kohlenstoffatome des Ringes. Die erhaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale liegen in dem für Organogermane typischen Bereichen.<sup>[35]</sup>

Im IR-Spektrum von **9** findet man die charakteristischen Absorptionsbanden für die Ge-H-Valenzschwingung ( $2069\text{ cm}^{-1}$ ) und für das aromatische System (C=C-Valenzschwingung bei  $1598$  und  $1493\text{ cm}^{-1}$ ).

### **1.3.2 Stabilität der Germane**

Bei den Germanen **2** und **6-9** handelt es sich jeweils um farblose bis schwachgelbe Flüssigkeiten, die eine für den MOCVD-Prozeß ausreichende Flüchtigkeit aufweisen. Die Reaktivität von **2** und **6-8** gegenüber Luft und Feuchtigkeit wurde bereits diskutiert.<sup>[10]</sup> Auch das in dieser Arbeit vorgestellte Benzylgerman **9** ist gegenüber Atmosphärien kurzzeitig stabil und kann zum Einsatz im MOCVD-Prozeß ohne große Schutzvorkehrungen in entsprechende Precursorbehälter umgefüllt werden. Alle hier genannten Verbindungen sind bei  $-30^{\circ}\text{C}$  über mehrere Monate haltbar. Für die Thermolyse der Precursor im MOCVD-Prozeß ist eine Lagerung der Precursorbehälter im direkten Anschluß an ein Reaktorsystem für längere Zeit ( $\sim 1$  Monat) wünschenswert, wobei die Precursoreinlaßsysteme in der Regel über den gesamten Zeitraum im evakuierten Zustand verbleiben. Auch unter diesen Bedingungen wird eine gute Langzeitstabilität für die Germane **2**, **6** und **9** beobachtet. Im Falle von  $\text{Cp}^{4\text{M}}\text{GeH}_3$  **7** tritt im Laufe von Monaten eine Umlagerung unter Bildung des zweifach substituierten Derivates **10** auf. Als treibende Kraft für diese Umwandlung wird die Extrusion von  $\text{GeH}_4$  in das evakuierte Gefäß angenommen, ein direkter spektroskopischer Nachweis gelingt nicht. Kontrollexperimente haben gezeigt, daß diese bei Raumtemperatur langsam ablaufende Reaktion durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden kann. So wandelt sich Tetramethylcyclopentadienylgerman **7** bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  innerhalb von sieben Tagen nahezu vollständig in **10** um (Abb. 1.14).

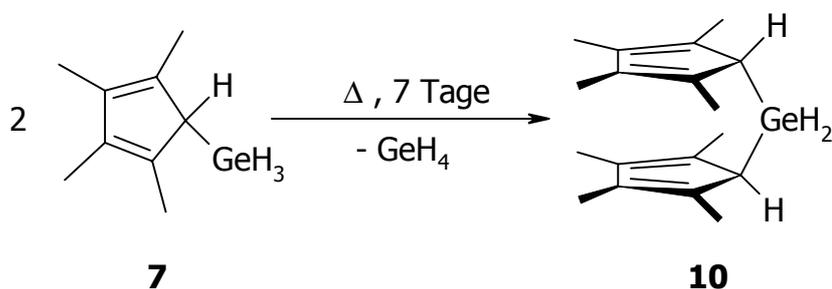


Abb. 1.14: Darstellung von Bis(tetramethylcyclopentadienyl)german **10**.

**10** fällt in Form eines farblosen Feststoffes an und ist vollständig spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** werden zwei

Resonanzsignale für die Protonen der Methylgruppen der Cyclopentadienylringe bei 1.78 und 1.92 ppm gefunden. Die allylständigen Wasserstoffatome ergeben ein Signal bei 2.75 ppm. Für die an das Germanium gebundenen Protonen wird ein Resonanzsignal bei 4.16 ppm beobachtet. Dieses Signal ist gegenüber der Ausgangsverbindung **7** um 0.47 ppm zu tieferem Feld verschoben, was bei Einführung eines zweiten organischen Restes am Germaniumzentrum zu erwarten ist. Spektroskopische Untersuchungen an Systemen des Typs CpGeH<sub>3</sub>/Cp<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> sowie ArylGeH<sub>3</sub>/Aryl<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> liefern vergleichbare Ergebnisse.<sup>[34][35]</sup>

Durch Abkühlen einer Lösung von **10** in Hexan auf -30°C konnten für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinischen Raumgruppe P-1; die asymmetrische Elementarzelle besteht aus zwei ineinander überführbaren Molekülen (Abb. 1.15), die nur eine geringfügige Verdrillung gegeneinander aufweisen. Tabelle 1.2 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Bindungslängen [pm]			
Ge(1)-C(1)	198.1(5)	Ge(2)-C(19)	199.0(5)
Ge(1)-C(10)	199.5(5)	Ge(2)-C(28)	197.9(4)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-Ge(1)-C(10)	109.1(2)	C(19)-Ge(2)-C(28)	109.7(2)

Tabelle 1.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Cp<sup>4M</sup><sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> **10**.

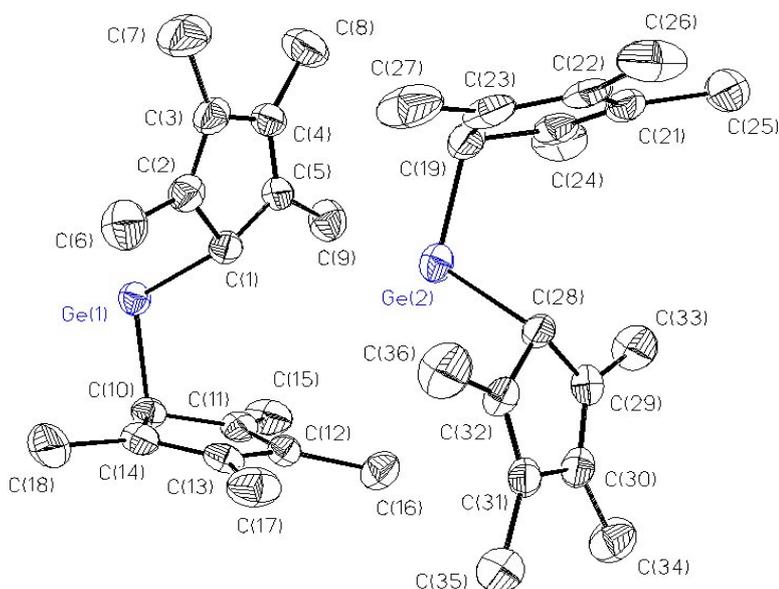


Abb. 1.15: Struktur von **10** im Festkörper.

Die Germaniumzentren sind ideal tetraedrisch ( $109.4^\circ$ ) umgeben. Die Cyclopentadienylsubstituenten sind mit einem durchschnittlichen Ge-C(Cp)-Abstand von  $198.6(7)$  pm eindeutig  $\sigma$ -gebunden. Innerhalb der Ringe findet sich die für den  $\eta^1$ -Bindungsmodus typische Bindungslängenalternanz. Die Ebenen der Cyclopentadienylringe stehen orthogonal zueinander. Dieses Strukturmotiv ist in der Literatur bislang nicht bekannt. Im Falle von Cp\*-Liganden findet man in der Regel eine parallele Anordnung der Ringe, die durch den sterischen Einfluß der Methylgruppen am allylischen Kohlenstoffatom bedingt ist.<sup>[36]</sup>

### 1.3.3 Aufbau des Cold-Wall-MOCVD-Reaktors<sup>[37]</sup>

Der Aufbau des Cold-Wall-MOCVD-Reaktors wurde im Rahmen der Forschergruppe „Nanometerschichtsysteme“ durchgeführt; Abb. 1.16 zeigt eine Schemazeichnung.<sup>[38]</sup>

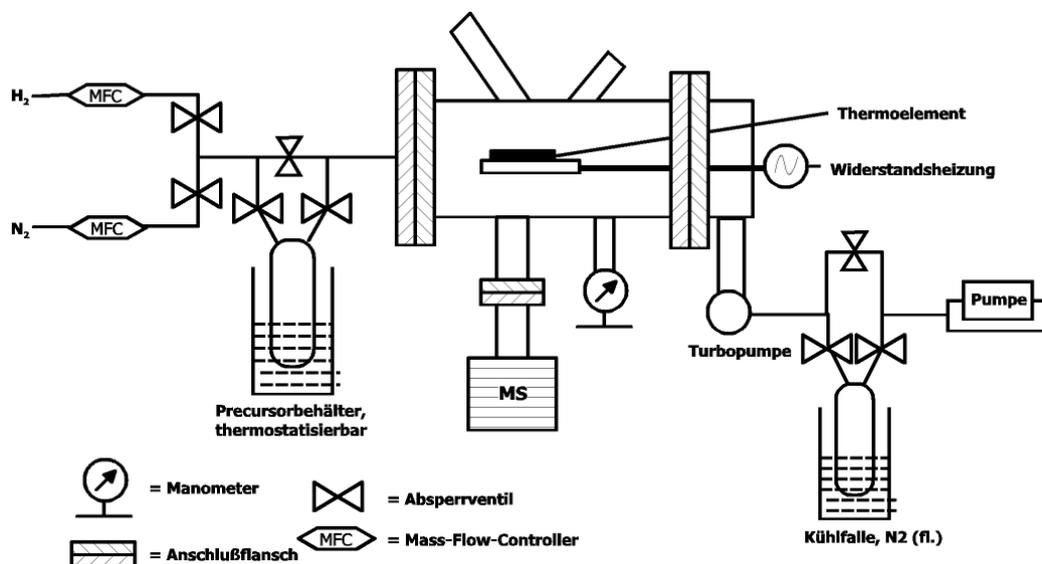
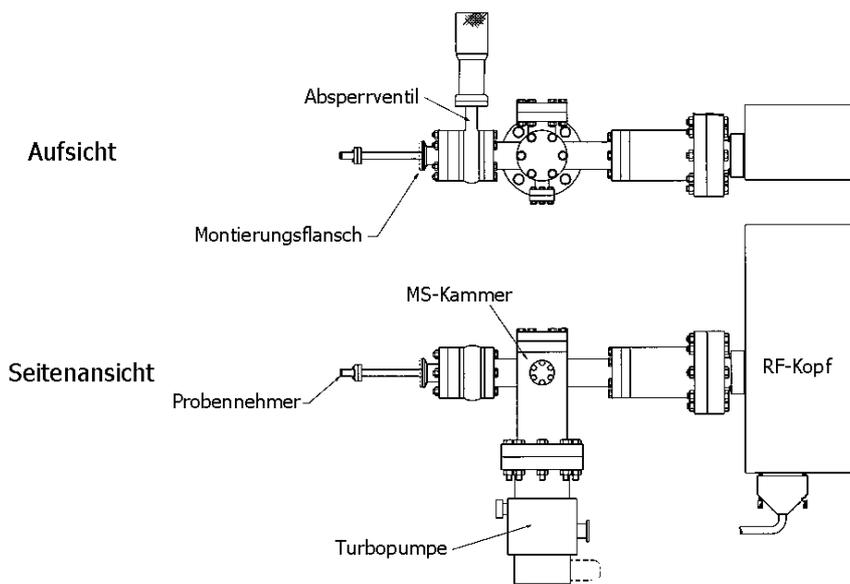


Abb. 1.16: Schemazeichnung des Cold-Wall-MOCVD-Reaktors mit In-situ-Massenspektrometrie.

Dieser Reaktor erlaubt die Untersuchung von Precursorthermolysen mittels In-situ-Massenspektrometrie. Damit ist eine orts- und temperaturlaufgelöste Analyse des Gasgemisches im Reaktor möglich. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus der Reaktorkammer und der ausgewählten Komponenten findet sich in der Literatur.<sup>[39]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Massenspektrometer in das Reaktorsystem integriert und in Betrieb genommen. Der Anschluß des Massenspektrometers an die Reaktorkammer erfolgt über einen KF-35 Flansch, der rechtwinklig zum Precursoreinlaß angebracht ist.

Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um ein sogenanntes Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Hiden Analytical, Typ HAL 501, mit einer Elektronenstoß-Ionisationsquelle und einem Massenbereich von 1-500 amu. Eine Schemazeichnung des Massenspektrometers findet sich in *Abb. 1.17*.<sup>[40]</sup>



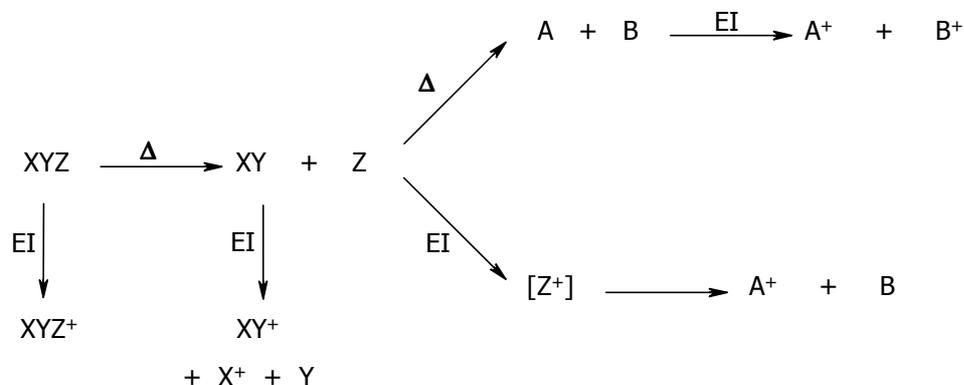
*Abb. 1.17: Schemazeichnung des Massenspektrometers.*

Um stoßinduzierte Zerfallsprozesse im Massenspektrometer zu verhindern, ist der Druck und somit die Teilchendichte im Spektrometer viel geringer als im Reaktorraum selbst. Der Arbeitsdruck des Massenspektrometers von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mbar wird durch eine Turbomolekularpumpe des Typs TMU 64 der Fa. Pfeiffer erzeugt. Als Vorpumpe dient eine Zweistufen-Drehschieberpumpe der Fa. Pfeiffer, Typ DUO 2.5. Eine

Druckdrosselstufe sorgt für die Aufrechterhaltung der unterschiedlichen Druckbereiche im Massenspektrometer ( $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mbar) und im Reaktorraum ( $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  mbar). Die Steuerung des Spektrometers erfolgt computerunterstützt mit der Software des Geräteherstellers (MAS 3.5). Die Software erlaubt die Gasgemischanalyse mittels zweier unterschiedlicher Meßmethoden:

1. Durch Aufnahme von Massenspektren über den gesamten Massenbereich bei jeweils konstanter Reaktortemperatur werden die Intensitäten aller Massen verfolgt; die Analyse des Gasgemisches erfolgt somit in festgelegten Temperaturintervallen.
2. Von ausgewählten Massen wird die Intensität kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, wobei die Reaktortemperatur variiert werden kann.

Verfahren 1 erlaubt die massenspektrometrische Analyse der Precursor bei einer bestimmten Temperatur, die erste Aufschlüsse über das Fragmentierungsverhalten geben kann. Eine temperaturabhängige Betrachtung der Zerfallsprozesse ist mit dieser Methode nicht möglich, weil eine Quantifizierung der Intensitäten von Fragmenten bei unterschiedlichen Temperaturen keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert. Dennoch bietet Verfahren 1 die Möglichkeit, Massen auszuwählen, die mittels Verfahren 2 temperaturabhängig vermessen werden. Die Bildung oder thermische Zersetzung von Fragmenten im betreffenden Temperaturverlauf sollten zu einer Zu- bzw. Abnahme der Signalintensitäten führen. Verschiedene Umstände erschweren die Interpretation der so erhaltenen Daten.<sup>[41]</sup> *Abb. 1.18* illustriert die Fragmentierung eines Moleküls XYZ.



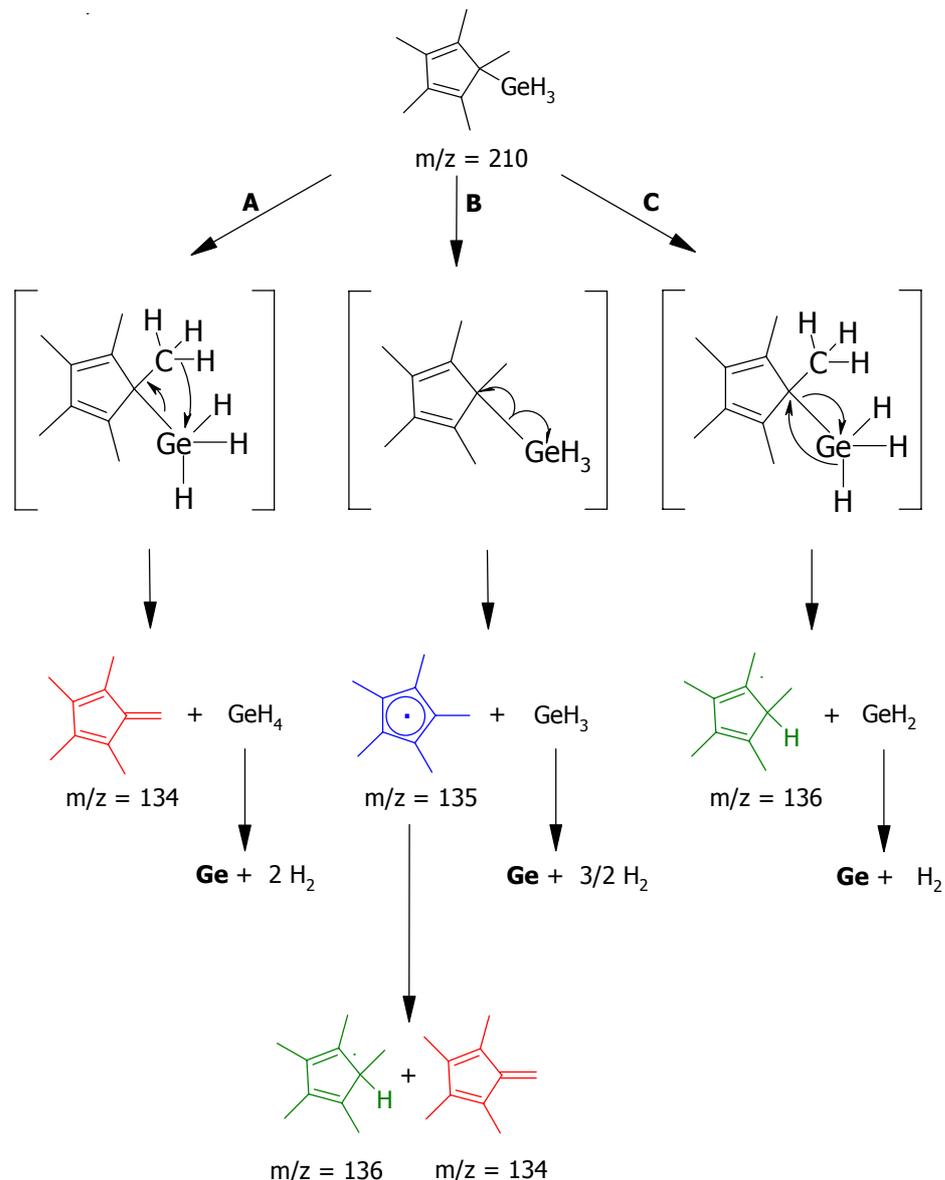
*Abb. 1.18: Ausgewählte Fragmentierungen eines Moleküls XYZ (EI: Elektronenstoßionisation).*

Wird nach thermisch induzierter Fragmentierung eines Moleküls XYZ eine Intensitätszunahme für das Fragment X detektiert, so kann dessen Bildung nicht ausschließlich thermisch induziert erfolgen. Durch thermische Bildung des Fragmentes XY aus XYZ kann X nach Ionisation von XY im Massenspektrometer detektiert werden. Dabei tritt eine Abhängigkeit der Signalintensität von der Temperatur auf. Um dies zu umgehen, muß mittels Meßverfahren 1 das Massenspektrum über den gesamten Massenbereich für das zu untersuchende Temperaturintervall aufgenommen werden. Bei Verwendung des Meßmodus 2 kann die Problematik einer Fehlinterpretation durch das Vermessen des entsprechenden Molekülions, aus dem das Teilchen XY gebildet wurde, verhindert werden. Eine Abhängigkeit ist anzunehmen, wenn beide Teilchen ähnliche Intensitätsverläufe zeigen. Eine weitere Quelle der Unsicherheit wird in *Abb. 1.18* durch das Schicksal von Fragment Z illustriert: unter den gegebenen Bedingungen kann das thermisch gebildete Fragment Z entweder thermisch oder im Massenspektrometer weiterreagieren. Eine Beobachtung des Fragmentes selber ist dabei nicht möglich. Schließlich kann die Fragmentierung unspezifisch verlaufen, das heißt, mehrere Reaktionskanäle können mit unterschiedlicher Bedeutung nebeneinander ablaufen. Angesichts der vielen Freiheitsgrade ist die Untersuchung der Thermolyse eines Precursors daher sehr komplex.

### **1.3.4 Thermolyse verschieden substituierter Cyclopentadienylgermane**

Der Thermolyseprozeß der Cyclopentadienylgermane wird am Cold-Wall-Reaktor mittels In-Situ-Massenspektrometrie untersucht. Für die Fragmentierung der Germane **2** und **6-8** lassen sich generell drei verschiedene Prozesse **A-C** formulieren, die in *Abb. 1.19* für Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** exemplarisch dargestellt sind:

- A:**  $\beta$ -H-Eliminierung unter Bildung von Tetramethylfulven (TMF) und GeH<sub>4</sub>;
- B:** homolytische Bindungsspaltung unter Bildung von Cp\*- und GeH<sub>3</sub>-Radikalen;
- C:** Extrusion von GeH<sub>2</sub> unter Bildung von Pentamethylcyclopentadien.

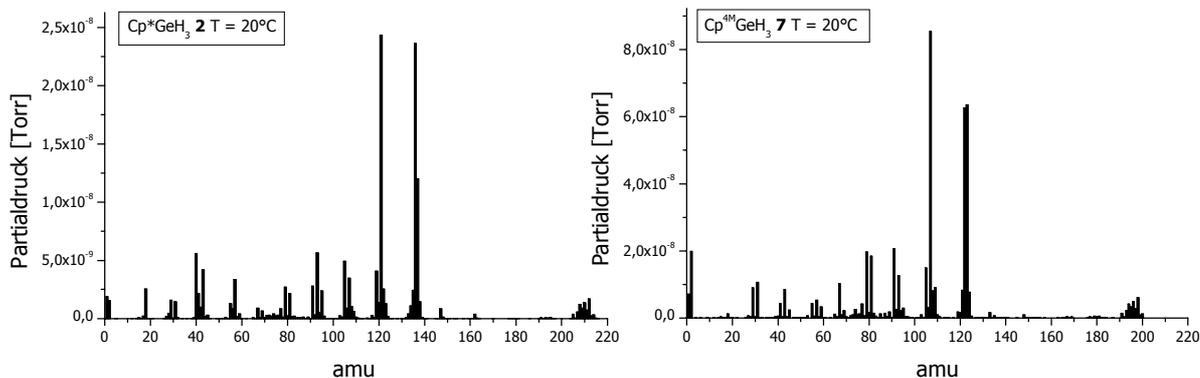


*Abb. 1.19: Mögliche Fragmentierungsprozesse von Cp\*GeH<sub>3</sub> **2**.*

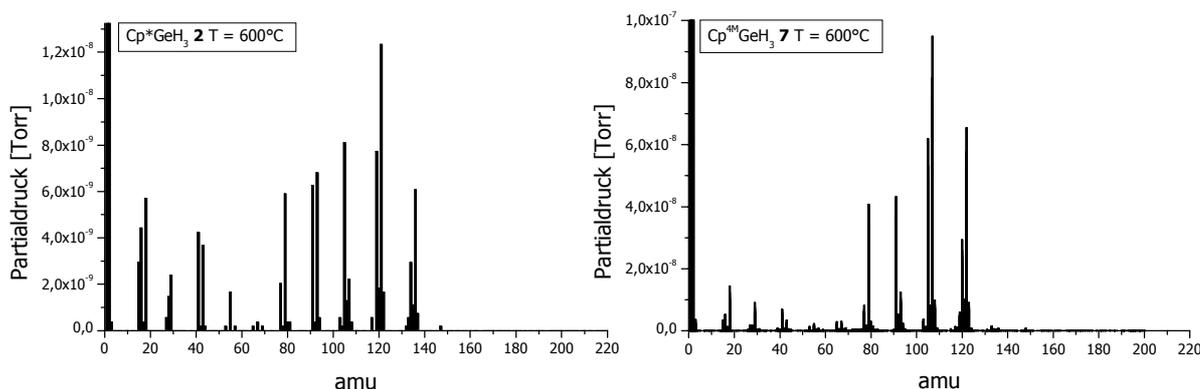
Zunächst werden Massenspektren nach Meßverfahren 1 bei Raumtemperatur und bei 600°C aufgenommen. Für das Cp\*-substituierte German **2** und das tetramethylcyclopentadienylsubstituierte German **7** sind exemplarisch die erhaltenen Massenspektren in *Abb. 1.20* wiedergegeben. Im Vergleich nimmt die Intensität für die entsprechenden Molekül-Ionen bei der höheren Temperatur stark ab. Daraus läßt sich schließen, daß eine Zersetzung der Precursor stattfindet. Für die Ligandensysteme und ihre Fragmentierungsprodukte werden Peaks mit der höchsten Intensität erhalten. Aus

diesen Spektren kann jedoch keine Ableitung über den Fragmentierungsmechanismus bei der Thermolyse vorgenommen werden.

a)

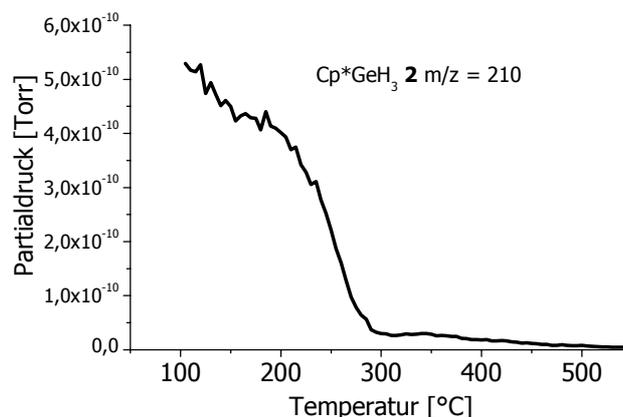


b)



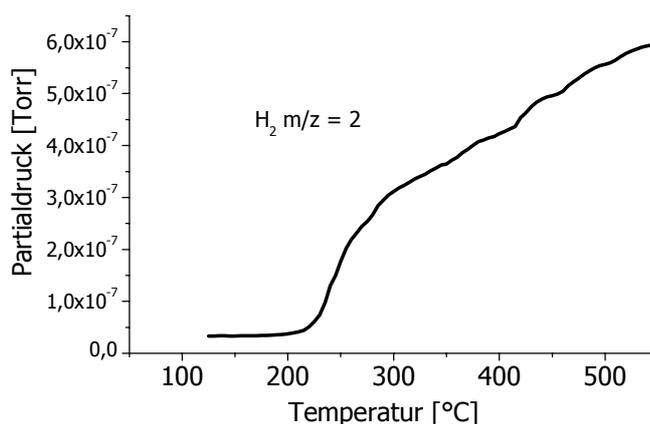
*Abb. 1.20: Vergleich der Massenspektren von **2** und **7** a) bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und b) während der thermischen Zersetzung bei  $T = 600^\circ\text{C}$  (Ionisierungsenergie 20 eV).*

Zur näheren Spezifizierung des Thermolysemechanismus werden gemäß Meßverfahren 2 Partialdrücke von einzelnen Fragmenten in Echtzeit verfolgt und mit der Temperatur an der Substratoberfläche korreliert.<sup>[42]</sup> Die Masse von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** beträgt 210 amu. *Abb. 1.21* zeigt den Verlauf der Fragmentintensität des Molekülions ( $m/z = 210$ ,  $\text{M}^+$ ) bei einem Temperaturverlauf von 100 bis  $550^\circ\text{C}$ . Der Abfall des Partialdrucks von  $m/z = 210$  kann mit steigender Temperatur direkt beobachtet werden.



*Abb. 1.21: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsänderung des Moleküliions Cp\*GeH<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/z = 210).*

Ein deutlicher Abbau von **2** tritt demnach bereits ab 200°C ein. Bei 300°C ist die Zersetzung praktisch vollständig. Wird von einer vollständigen Zersetzung des Precursors ausgegangen, so sollte bei der Thermolyse Wasserstoff durch Spaltung von Ge-H-Bindungen entstehen. Das Experiment zeigt, komplementär zur abnehmenden Fragmentintensität für das Molekülion, einen stetigen Anstieg des Partialdrucks für Wasserstoff (m/z = 2), beginnend bei etwa 200°C (*Abb. 1.22*).



*Abb. 1.22: Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks von Wasserstoff (m/z = 2).*

Abb. 1.23 zeigt die Konzentrationsänderungen von  $m/z = 136$  ( $\text{Cp}^*\text{H}$ ),  $m/z = 135$  ( $\text{Cp}^*$ -Radikal) und  $m/z = 134$  (Tetramethylfulven). Über den gesamten Temperaturbereich zeigt der Massenpeak bei  $m/z = 136$  ( $\text{Cp}^*\text{H}$ ) ein Signal mit einem vergleichsweise hohen Partialdruck ( $2 \cdot 10^{-8}$  Torr). Auch in dem nach Meßverfahren 1 aufgenommenen Massenspektrum von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** findet sich der Massenpeak mit  $m/z = 136$  mit hoher Intensität (Abb. 1.20 a). Der beobachtete Partialdruck ist auf das typische Fragmentierungsmuster von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** im Massenspektrometer zurückzuführen. Man beobachtet aber zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit der Konzentration für dieses Fragment. Beginnend bei  $200^\circ\text{C}$  steigt die Fragmentintensität von  $m/z = 136$  bis etwa  $400^\circ\text{C}$ , um dann bei höheren Temperaturen wieder abzufallen (Abb. 1.23). Komplementär dazu steigt ab  $400^\circ\text{C}$  der Partialdruck für  $m/z = 134$  (TMF). Die Intensität von  $m/z = 135$  ( $\text{Cp}^*$ -Radikal) ist gering und zeigt keine Abhängigkeit von der Reaktortemperatur.

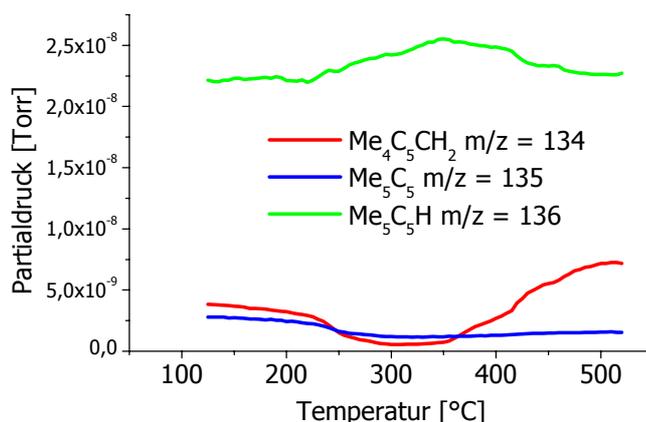


Abb. 1.23: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsänderung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  ( $m/z = 136$ ), Tetramethylfulven ( $m/z = 134$ ) und des  $\text{Cp}^*$ -Radikals ( $m/z = 135$ ).

Die massenspektrometrische Untersuchung von  $\text{GeH}_x$ -Fragmenten unterliegt Einschränkungen, da fünf Isotope von Germanium zwischen  $^{70}\text{Ge}$  und  $^{76}\text{Ge}$  existieren ( $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$ ); nur wenige Germaniumfragmente können ohne vielseitige Signalüberlagerungen identifiziert werden.<sup>[12]</sup> Eines dieser Germaniumfragmente ist  $^{76}\text{GeH}_2$  mit  $m/z = 78$ , dessen Intensität oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  stetig ansteigt (Abb. 1.24).

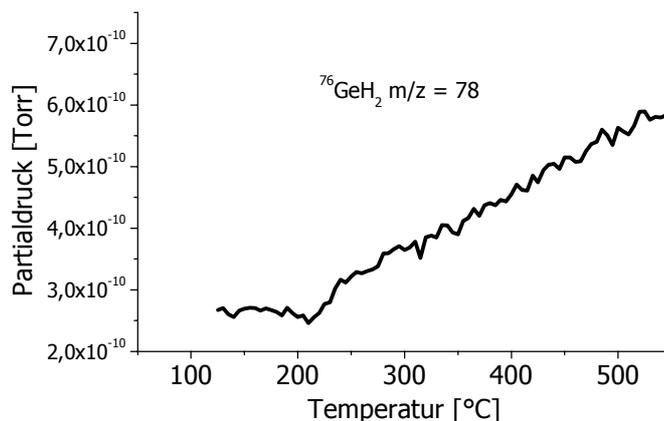
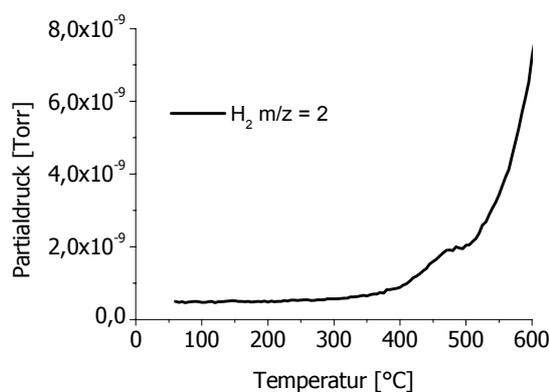
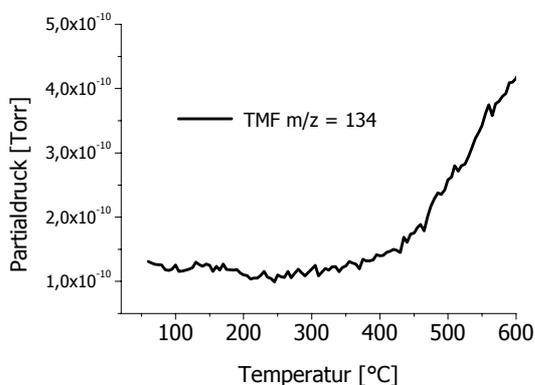


Abb. 1.24: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsänderung von  $^{76}\text{GeH}_2$  ( $m/z = 78$ ).

Anhand der Daten läßt sich schließen, daß die Thermolyse von **2** über die Extrusion von  $\text{GeH}_2$  (Fragmentierungsweg **C** in Abb. 1.19) abläuft. Die Bildung von Pentamethylcyclopentadien oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  unterstützt diesen Befund. Aufgrund der steigenden Intensität von Tetramethylfulven oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  kann eine Fragmentierung via  $\beta$ -H-Eliminierung unter Bildung des Fulvens und  $\text{GeH}_4$  (Fragmentierungsweg **A**, Abb. 1.19) zunächst nicht ausgeschlossen werden. Thermolyseexperimente an  $\text{Cp}^*\text{H}$  haben jedoch gezeigt, daß die Bildung von Tetramethylfulven durch Wasserstoffabspaltung bei höheren Temperaturen begründet ist (Abb. 1.25).

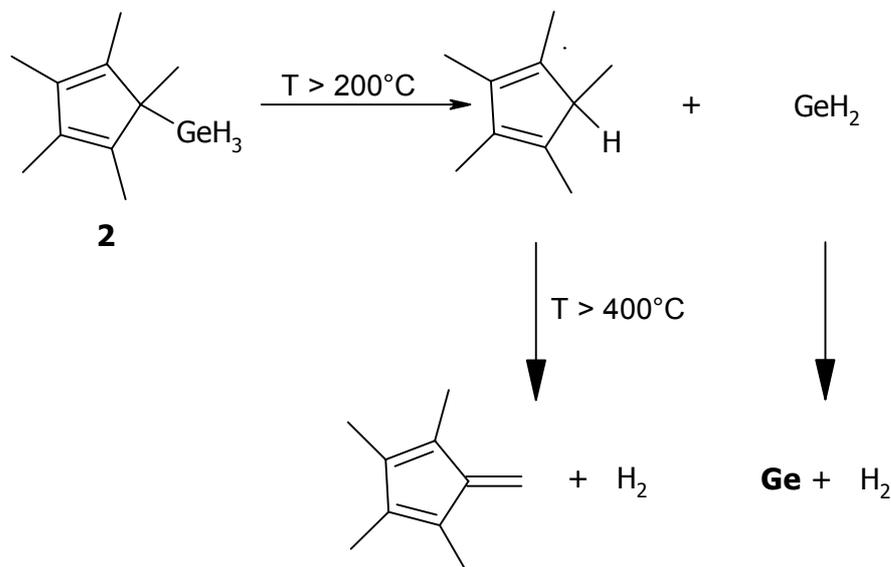


a)

b)

Abb. 1.25: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsänderung von a) TMF ( $m/z = 134$ ) und b)  $\text{H}_2$  ( $m/z = 2$ ) bei der Thermolyse von  $\text{Cp}^*\text{H}$ .

Da die Intensität des Cp\*-Radikals keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, kann Fragmentierungsweg **B** ausgeschlossen werden. Für die Thermolyse von Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** kann somit zusammenfassend folgender Fragmentierungsweg festgestellt werden:



*Abb. 1.26: Thermolyse von Cp\*GeH<sub>3</sub> **2**.*

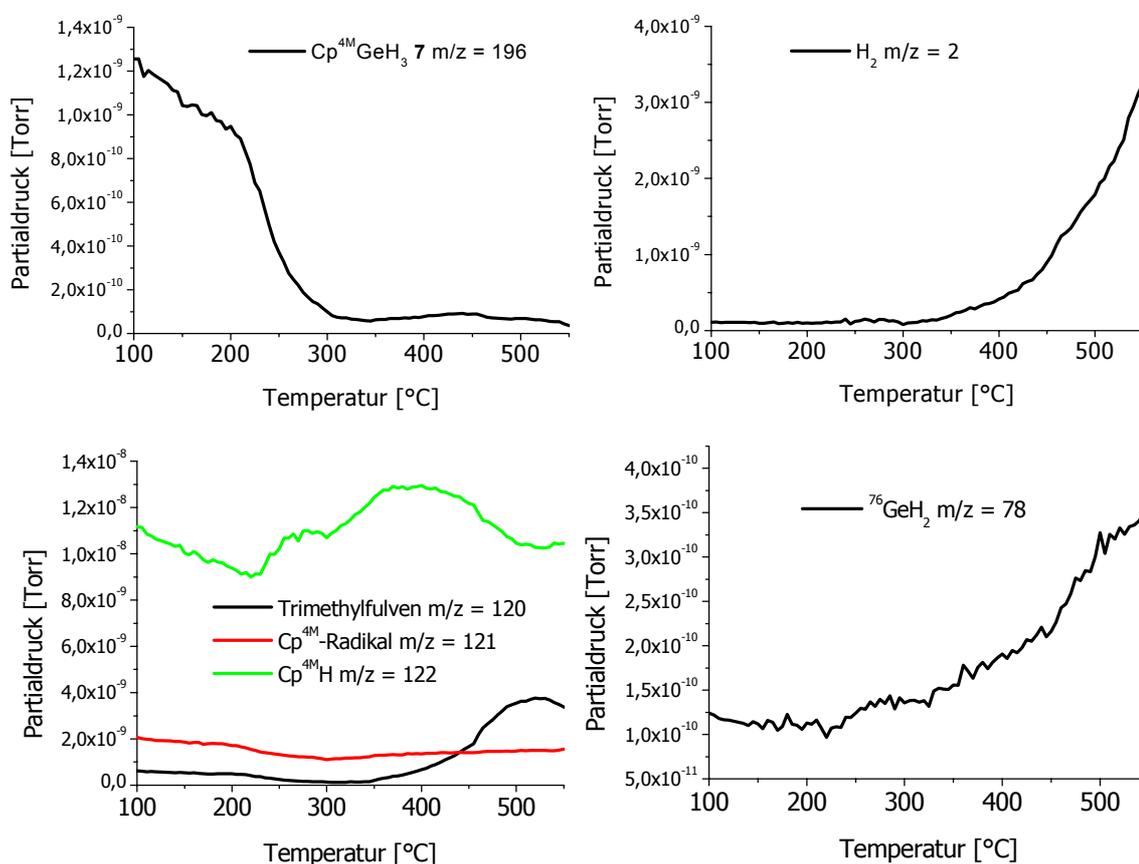
Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem erwarteten Fragmentierungsweg für Cp\*-Systeme, der über den homolytischen Bindungsbruch der C(Cp\*)-El-Bindung unter Bildung des Cp\*-Radikals abläuft.

Der in dieser Arbeit erhaltene Befund für den alternativen Zersetzungsmechanismus von Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** wird durch die NMR-spektroskopische Analyse der Thermolyseprodukte gestützt. Pentamethylcyclopentadien wird dabei als Hauptprodukt identifiziert; Tetramethylfulven tritt nur in Anteilen kleiner als 5% auf, deren Bildung gemäß den Ergebnissen der In-situ-Massenspektrometrie auf die Wasserstoffabspaltung aus gebildetem Cp\*H zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu wird für das homologe Cp\*SiH<sub>3</sub> ein homolytischer Bindungsbruch unter Bildung von Cp\*-Radikalen und SiH<sub>3</sub>-Radikalen beobachtet.<sup>[27]</sup> Dieser Unterschied bei den Fragmentierungsmechanismen beider Verbindungen kann dadurch erklärt werden, daß Germanium das erste Element in der Gruppe 14 ist, dessen Verbindungen in der Oxidationsstufe +II eine gewisse Stabilität aufweisen. Die Bildung von GeH<sub>2</sub> ist also gegenüber der Bildung von GeH<sub>3</sub>-Radikalen bei der Thermolyse begünstigt. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den

theoretischen Modellen sowie den experimentellen Befunden zur Zersetzung von  $\text{GeH}_4$ , die ebenfalls durch Bildung von  $\text{GeH}_2$  eingeleitet wird.<sup>[12]</sup>

Die Abspaltung von Pentamethylcyclopentadien aus Verbindungen des Typs  $\text{Cp}^*\text{EtH}_x$  stellt damit eine weitere Variante der möglichen Fragmentierungsmechanismen für das  $\text{Cp}^*$ -System dar. Bislang ist neben dem homolytischen Bindungsbruch nur eine Zersetzung über  $\beta$ -H-Eliminierung von Tetramethylfulven im Falle von  $\text{Cp}^*\text{As}(\text{H})^t\text{Bu}$  beobachtet worden.<sup>[41]</sup>

Zur Überprüfung des in dieser Arbeit gefundenen Fragmentierungsweges wurden analoge Untersuchungen für  $\text{Cp}^{4M}\text{GeH}_3$  **7** durchgeführt. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung sind in *Abb. 1.27* dargestellt.



*Abb. 1.27: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsänderungen bei der Thermolyse von  $\text{Cp}^{4M}\text{GeH}_3$  **7**.*

Die Thermolyse von  $\text{Cp}^{4M}\text{GeH}_3$  **7** setzt bei Temperaturen oberhalb von 200°C ein. Auch hier nimmt die Intensität des Molekülions bei steigenden Temperaturen stark ab, was auf eine vollständige Zersetzung des Precursors schließen lässt. Die Bildung von

$m/z = 2$  (Wasserstoff) unterstreicht die vollständige Zersetzung. In Analogie zur Thermolyse des Cp\*-Derivates zeigt sich auch hier keine Änderung der Intensität für  $m/z = 121$  (Cp<sup>4M</sup>-Radikal) in Abhängigkeit von der Temperatur. Wie schon zuvor, so steigt auch in diesem Fall zunächst der Partialdruck für  $m/z = 122$  (Cp<sup>4M</sup>H) oberhalb von 200°C an, um dann ab 400°C wieder abzufallen; komplementär dazu steigt der Partialdruck für  $m/z = 120$  (Trimethylfulven) an. Die Bildung von GeH<sub>2</sub> ( $m/z = 78$ ) während der Thermolyse wird auch hier durch die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Thermolyse von Cp<sup>4M</sup>GeH<sub>3</sub> analog dem für das Cp\*-System vorgestellten Fragmentierungsschema abläuft (*Abb. 1.26*). Damit verläuft die Zersetzung cyclopentadienylsubstituierter Germane allgemein über eine reduktive Eliminierung von GeH<sub>2</sub>.

Um festzustellen, ob dieses Reaktionsprinzip auch für andere Organogermane des Typs RGeH<sub>3</sub> gültig ist, wurde die Thermolyse von Benzylgerman **9** mittels In-situ-Massenspektrometrie näher untersucht; die Ergebnisse sind in *Abb. 1.28* dargestellt. Die Intensität für  $m/z = 166$  (M<sup>+</sup>) nimmt erst oberhalb von 450°C deutlich ab. Bei dieser Temperatur steigt auch der Partialdruck für  $m/z = 2$  (Wasserstoff) an, verbunden mit einer steigenden Intensität von  $m/z = 78$  (GeH<sub>2</sub>). Die Intensität für den Massenpeak bei  $m/z = 91$  (Tropylium-Ion) ist über den gesamten Temperaturbereich sehr hoch, zeigt aber keine Abhängigkeit von der Temperatur. Dagegen steigt der Partialdruck für  $m/z = 92$  (BenzH) oberhalb von 400°C stetig an. Die hohe Intensität für  $m/z = 91$  ist auf die Benzylspaltung bei der Ionisation von **9** im Massenspektrometer zurückzuführen (s. *Abb. 1.12*).

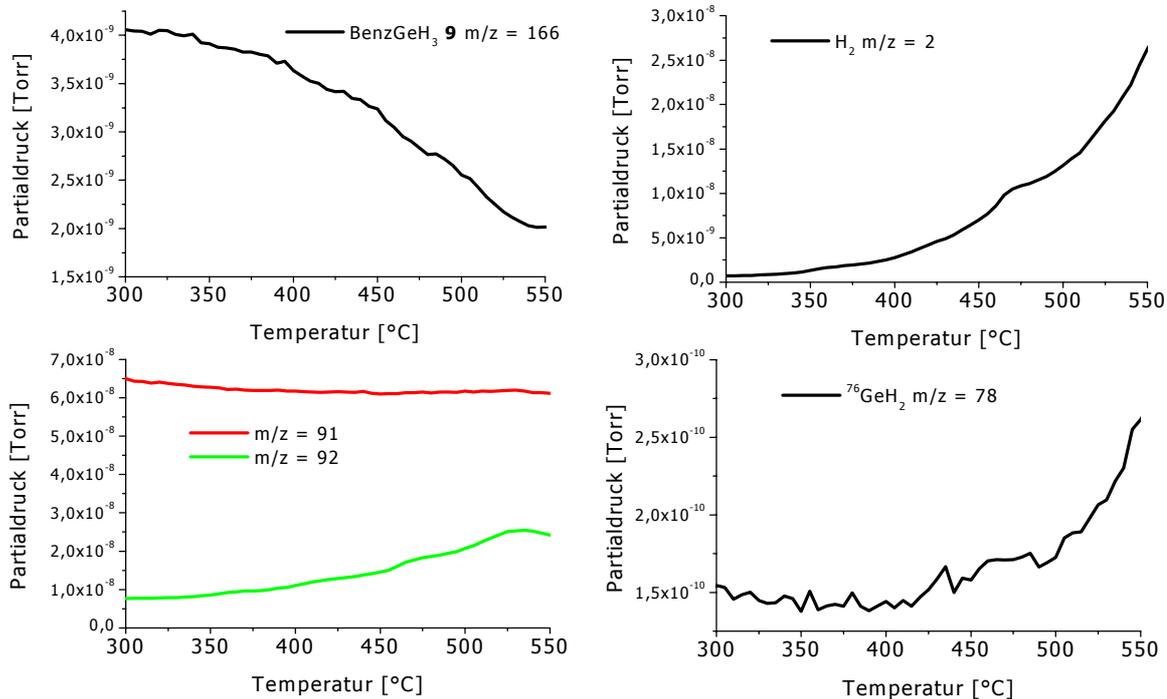


Abb. 1.28: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsänderungen bei der Thermolyse von BenzGeH<sub>3</sub> **9**.

Eine Zersetzung des Precursors über einen radikalischen Mechanismus kann somit ausgeschlossen werden. Daraus resultiert, daß auch die Thermolyse von Benzylgerman nach dem für die Cyclopentadienylgermane vorgestellten Fragmentierungsschema abläuft (Abb. 1.29), wenn auch erst bei höheren Temperaturen.

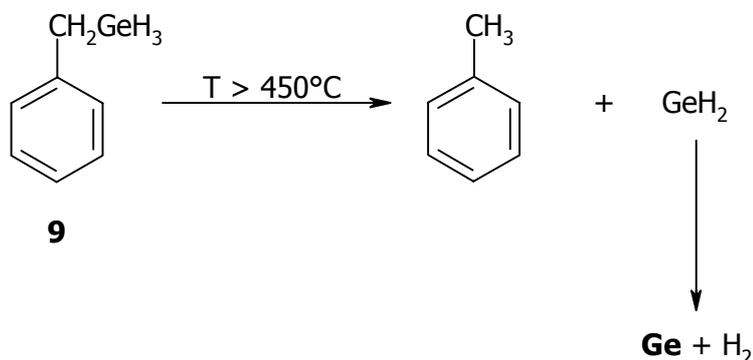
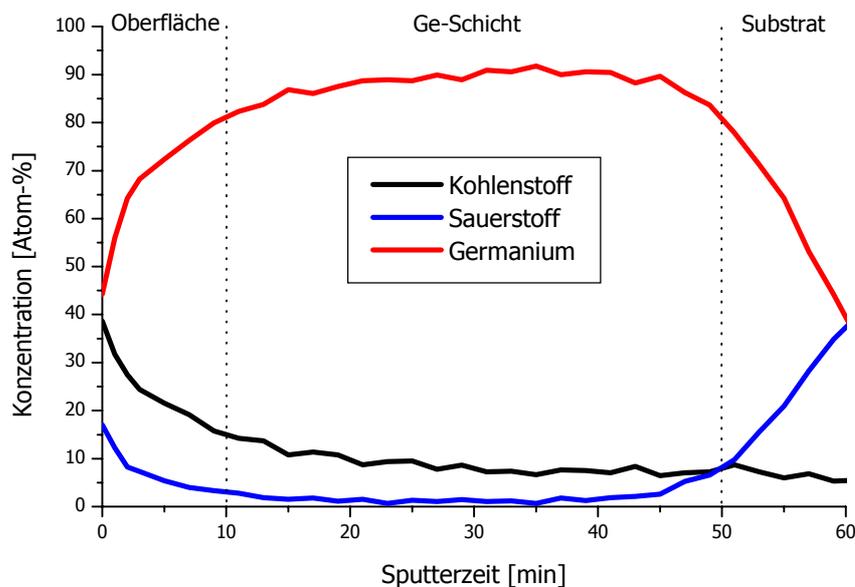


Abb. 1.29: Thermolyse von Benzylgerman **9**.

Die Extrusion von  $\text{GeH}_2$  aus Organogermanen des Typs  $\text{RGeH}_3$  entspricht damit einem allgemeinen Reaktionsmuster für diesen Verbindungstyp. Da bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Organogermanen  $\text{GeH}_2$  die schichtbildende Spezies ist, sollten sich bei Einsatz der Germanium-Precursor sehr reine Germaniumschichten im MOCVD-Prozeß herstellen lassen. Die bei Verwendung von Alkylgermanen beobachtete Kohlenstoff-Kontamination der Schichten sollte sich auf diese Weise vermeiden lassen, wodurch die Anwendungsbreite dieser Verbindungen bedeutend erweitert wird.

### 1.3.5 Ex-situ Analytik

Um die Leistungsfähigkeit der hier beschriebenen Precursor für den MOCVD-Prozeß zu demonstrieren, werden am Hot-Wall-MOCVD-Reaktor Germaniumschichten abgeschieden und mit Hilfe der Sputter-Auger-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse für die Germaniumschicht mit einer Dicke von ungefähr 20 nm, erhalten aus der Thermolyse von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** bei  $350^\circ\text{C}$ , sind in *Abb. 1.30* wiedergegeben.



*Abb. 1.30: AES-Spektrum einer Germaniumschicht (thermische CVD von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** bei  $350^\circ\text{C}$ ).*

Durch die hier durchgeführte kontinuierliche Messung der Elementkonzentrationen in Abhängigkeit von der Sputterzeit wird ein Tiefenprofil der Schicht erstellt. An der Oberfläche zeigen sich hohe Anteile von Kohlenstoff und Sauerstoff, die auf die Handhabung an der Luft bei der Probenpräparation zurückzuführen sind. In der Germaniumschicht erreicht der Metallgehalt 92%. Für Kohlenstoff wird ein Anteil von 8% gefunden; im Inneren der Schicht liegt keine Kontamination durch Sauerstoff vor. Der hohe Germaniumgehalt der erhaltenen Schicht unterstreicht den mit der Massenspektrometrie gefundenen definierten Fragmentierungsprozeß von **2**. In der Literatur sind nur wenige Beispiele zu Untersuchungen an Germaniumschichten, die nach Einsatz von Organogermanen erhalten wurden, bekannt. Morancho et al. erhalten durch Thermolyse von GeEt<sub>4</sub> Schichten mit einem Germaniumgehalt von ~90%.<sup>[15]</sup> In der Regel werden bei Einsatz von Organogermanen Schichten erhalten, die einen sehr viel höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen, so daß hier vielmehr von Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>-Systemen gesprochen wird.<sup>[43][44]</sup>

Die nach der Thermolyse von **7** und **9** erhaltenen Schichten wurden ebenso mit dieser Methode auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. *Tabelle 1.3* gibt einen vergleichenden Überblick über die Ergebnisse der AES-Messungen.

Konzentration [Atom-%]	Cp*GeH <sub>3</sub> <b>2</b>	Cp <sup>4M</sup> GeH <sub>3</sub> <b>7</b>	BenzGeH <sub>3</sub> <b>9</b>
Ge	92	88	87
C	8	10	8
O	-	2	5

*Tabelle 1.3: Ergebnisse der Ex-situ Analytik der erhaltenen Germaniumschichten.*

Bei den hier abgeschiedenen Schichten handelt es sich um Wasserstoff-freie Germaniumfilme, da die aufgenommenen Infrarotspektren keine charakteristischen GeH-Streckschwingungen im Bereich von 2100-2000 cm<sup>-1</sup> zeigen.

Ein weiteres Kriterium für die Qualität deponierter Schichten ist ihre Morphologie. Ein gleichmäßiges Schichtwachstum ist für die Anwendung bei mikroelektronischen Bauteilen von besonderer Bedeutung.

Die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit wurde mittels Elektronenmikroskopie durchgeführt. *Abb. 1.31* zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Germanium-

schichten, die mit den Precursoren  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** und Benzylgerman **9** im thermischen CVD-Prozeß hergestellt wurden.

Die Schicht, die nach der Thermolyse von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** erhalten wird, zeigt eine glatte Oberfläche (Abb. 1.31 a). Demgegenüber ist die Schicht, erhalten aus der Thermolyse von Benzylgerman **9**, durch eine starke Rauigkeit gekennzeichnet (Abb. 1.31 b). Dies ist auf die Bildung von Kristalliten während des Schichtwachstums zurückzuführen. Als Grund für diese unterschiedlichen Schichtmorphologien ist die im Falle des Benzylgermans höhere Thermolysetemperatur anzusehen, die zur Bildung von Kristalliten und damit zu einem unregelmäßigeren Wachstum führt.

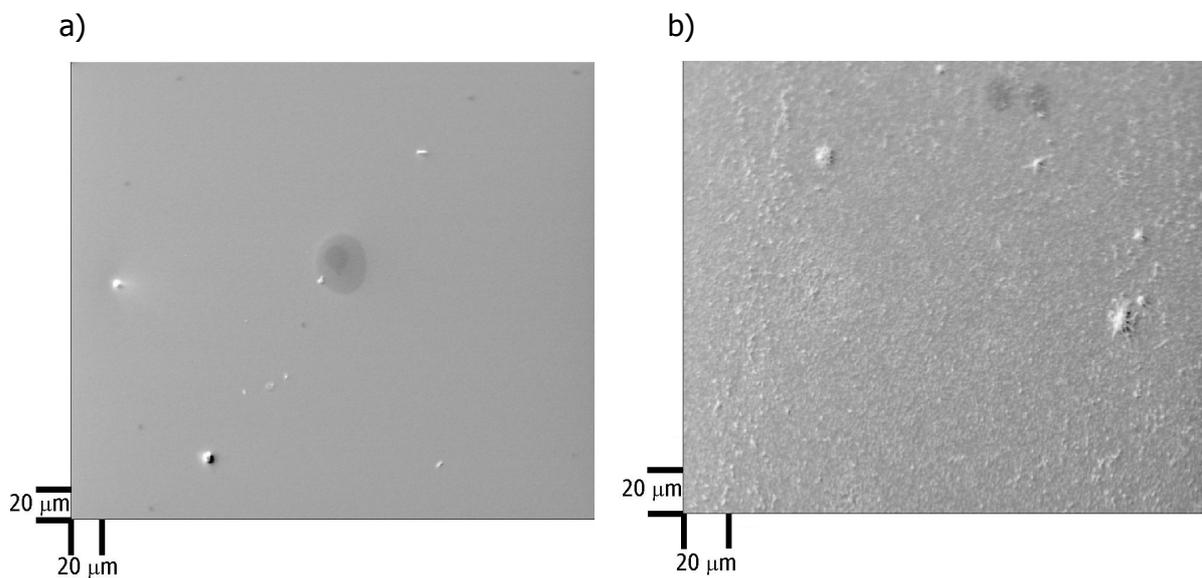


Abb. 1.31: Oberflächenbeschaffenheit von Germaniumschichten aus a)  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** und b) Benzylgerman **9**.

Anhand der Tiefenprofile (Sputter-AES, Abb. 1.30) und der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 1.31) kann die Leistungsfähigkeit der Cyclopentadienylgermane **2** und **6-8** für die Deposition von Germaniumschichten belegt werden.

### **1.3.6 Fazit**

Die Cyclopentadienylgermane **2** und **6-8** zeichnen sich durch eine für den MOCVD-Prozeß ausreichende Flüchtigkeit aus und sind gegenüber Atmosphäerilien kurzzeitig stabil. In Cold-Wall-MOCVD-Experimenten konnte gezeigt werden, daß bei der Thermolyse die Extrusion von  $\text{GeH}_2$  der bestimmende Fragmentierungsweg ist, ein Reaktionsweg, der für Cp\*-Elementverbindungen bislang nicht beschrieben wurde. Die Depositionstemperaturen der Cyclopentadienylgermane liegen aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Cp\*(C)-Ge-Bindung noch unter der für das Benzylgerman **9**. Die Ex-situ-Analytik der Schichten hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und Morphologie weist eine geringe Verunreinigung mit Kohlenstoff und im Falle der aus Cyclopentadienylgermanen erhaltenen Schichten eine geringe Rauigkeit aus. Aus diesem Grunde sind die Cyclopentadienylgermane durch ihre niedrigen Depositionstemperaturen und die leichte Handhabung gut zugängliche Quellen für die Abscheidung von Germaniumschichten.

## **1.4 Experimenteller Teil**

### **Arbeitstechnik:**

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon bzw. nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt; Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

### **Instrumentelle Analytik:**

$^1\text{H-NMR}$ : Bruker Avance DX 500 (500.132 MHz)  
Referenz:  $\text{C}_6\text{H}_5$   $\delta = 7.15$  ppm;  $\text{CHCl}_3$   $\delta = 7.24$  ppm

## Kapitel 1: Cyclopentadienylsubstituierte Germane – Synthese, Stabilität...

$^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker Avance DX 500 (125.771 MHz)  
Referenz:  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta = 128.0$  ppm;  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.0$  ppm

Meßtemperatur (sofern nicht anders vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, sofern nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als  $\delta$ -Werte in ppm.

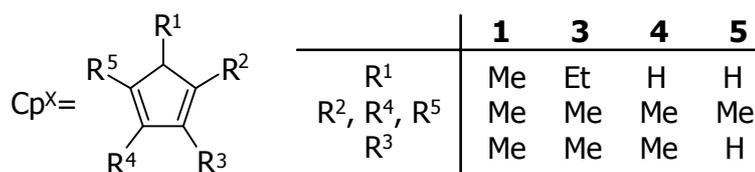
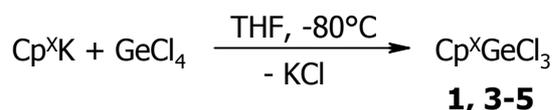
Schmelzpunkte: nicht korrigiert; Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur; verschlossene Probenröhrchen

IR-Spektren: Bruker Vector 22

CH-Analysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator; Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: Pentamethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^*\text{H}$ )<sup>[45]</sup>, Ethyltetramethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^{\text{Et4M}}\text{H}$ )<sup>[46][47]</sup>, Tetramethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^{\text{4M}}\text{H}$ )<sup>[48]</sup>, Trimethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^{\text{3M}}\text{H}$ )<sup>[49]</sup>.  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

### 1.4.1 Synthese der Trichlorcyclopentadienylgermane 1, 3-5

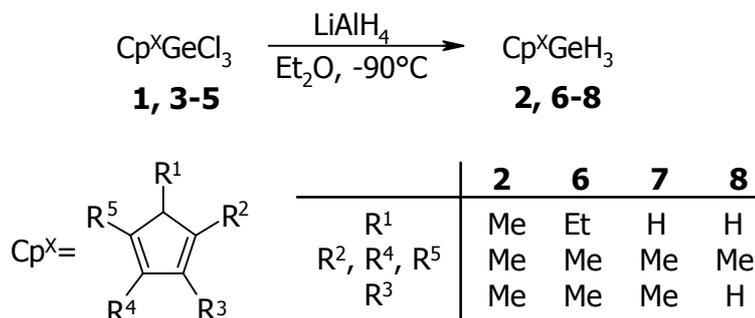


**Allgemeine Versuchsvorschrift:**

Die entsprechenden Cyclopentadiene werden in THF mit Kaliumhydrid deprotoniert und nach Aufreinigung isoliert. Zu einer auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung aus  $\text{GeCl}_4$  und THF wird langsam eine Suspension aus  $\text{Cp}^{\text{x}}\text{K}$  in THF zugetropft. Man erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur und rührt 16 h. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in Hexan aufgenommen. Man erhält die Produkte nach Kristallisation bei  $-30^{\circ}\text{C}$  als farblose Feststoffe.

Analytische Daten von **1** und **3-5**: siehe [10].

**1.4.2 Synthese der Cyclopentadienylgermane 2, 6-8**

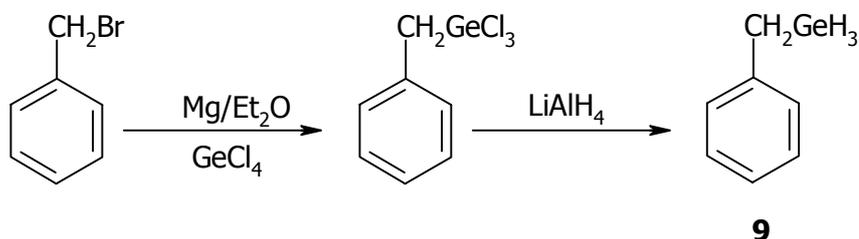


**Allgemeine Versuchsvorschrift:**

Zu einer auf  $-90^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension aus  $\text{LiAlH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  wird eine Lösung der entsprechenden Trichlorcyclopentadienylgermane in  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugetropft. Man läßt auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen und entfernt sorgfältig alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch fraktionierende Destillation.

Analytische Daten von **2** und **6-8**: siehe [10]

### 1.4.3 Synthese von Benzylgerman 9



Zu 2.4 g (0.1 mol) Mg-Spänen in 100 ml Et<sub>2</sub>O werden 17.1 g (0.1 mol) Benzylbromid getropft. Man erwärmt für eine Stunde unter Rückfluß. Die Benzylmagnesiumchlorid/Diethyletherlösung wird in einen Tropftrichter überführt und bei -70°C langsam zu einer Lösung von 21.4 g (0.1 mol) GeCl<sub>4</sub> zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt über Nacht. Nach Filtration der trüben Lösung werden die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Man erhält das Benzyltrichlorgerman nach Kristallisation bei -30°C als farblosen Feststoff.

Zu einer Suspension von 2.5 g (65 mmol) LiAlH<sub>4</sub> und 200 ml Et<sub>2</sub>O werden bei -70°C 16.41 g (61 mmol) Benzyltrichlorgerman langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in 100 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration der entstandenen Suspension wird das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Durch fraktionierende Destillation erhält man eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.26 g (19 mmol) 31% d. Th.

Siedepunkt: 63°C/6 mbar

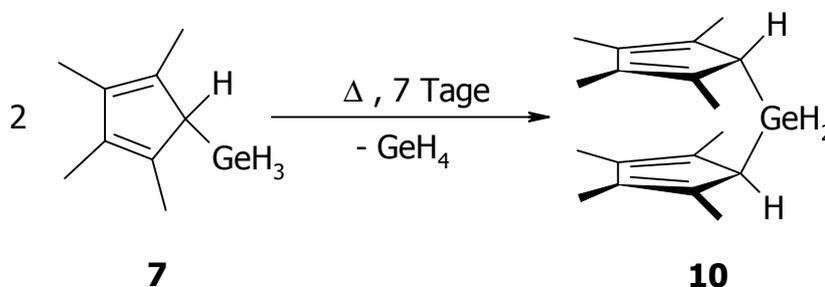
Analytische Daten von **9**:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.09 (t, 2H, **CH**<sub>2</sub>-GeH<sub>3</sub>); 3.69 (q, 3H, -Ge**H**<sub>3</sub>); 6.91-6.97 (m, 3H, m, p-Ring-**H**); 7.07-7.15 (m, 2H, o-Ring-**H**).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 15.5 (**CH**<sub>2</sub>-GeH<sub>3</sub>); 125.1, 128.8, 129.4, 141.4 (Ring-**C**).

IR (flüssig, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3024, 2919, 2068, 1598, 1493, 1451, 1417, 1208, 1060, 878, 827, 800, 758 cm<sup>-1</sup>.

**1.4.4 Umwandlung von Tetramethylcyclopentadienylgerman **7** in Bis(tetramethylcyclopentadienyl)german **10****



0.8 g (4 mmol) Tetramethylcyclopentadienylgerman **7** werden in ein Schlenkrohr gegeben. Das Gefäß wird auf einen Druck von  $10^{-3}$  mbar evakuiert und auf  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach einer Woche werden alle flüchtigen im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml Hexan aufgenommen. Man erhält das Produkt in Form farbloser Kristalle durch Kristallisation bei  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Ausbeute: 0.65 g (2.05 mmol) 51 % d. Th.

Schmelzpunkt:  $104^{\circ}\text{C}$

Analytische Daten von **10**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.78$  (s, 12H, 4 x  $\text{CH}_3$ );  $1.92$  (s, 12H, 4 x  $\text{CH}_3$ );  $2.75$  (s, 2H, allyl-**H**);  $4.16$  (s, 2H, Ge**H**).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.4$  (4 x  $\text{CH}_3$ );  $13.3$  (4 x  $\text{CH}_3$ );  $50.1$  (allyl-**C**);  $133.2$  (Ring-**C**);  $135.2$  (Ring-**C**).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2906, 2045, 1438, 1381, 1224, 1049, 875, 740 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Ge}$ (317.06)	Ber.	C	68.19	H	8.90
	Gef.	C	67.45	H	8.93

### **1.4.5 Thermolyseuntersuchungen am MOCVD-Cold-Wall-Reaktor**

Massenspektren: Hiden Analytical HAL 501  
EI, 20 eV; 120  $\mu$ A

Die Probennahme für die In-situ-Massenspektrometrie kann in unterschiedlicher Geometrie realisiert werden. In dieser Arbeit wird eine rechtwinklige Anordnung von Gaszuleitung und Probennahme gewählt, wobei letztere auf der Höhe des Substrates erfolgt.

Der entsprechende Precursor wird unter Argonatmosphäre in den Probenbehälter gefüllt und an den Reaktor angeschlossen. Auf dem Graphitblock des Heizelementes wird ein Stück ITO-Glas (Indium-Tin-Oxide) mittels einer Substrathalterung plaziert. Der Reaktor wird verschlossen und auf einen Druck von  $10^{-4}$  mbar evakuiert. Zur Entfernung atmosphärischer Bestandteile von den Reaktorwänden erfolgt eine Ausheizung des Reaktors bei 140°C für mindestens zwölf Stunden. Die Atmosphäre des ausgekühlten Reaktors wird massenspektrometrisch analysiert; die Signale der größten Intensität ( $N_2$ ,  $H_2O$ ) sollten einen Partialdruck von  $10^{-10}$  Torr nicht überschreiten. Zur Versuchsdurchführung wird das Ventil zum Precursorbehälter geöffnet und ein konstanter Druck und Massenfluß eingestellt. Ein Massenspektrum des unzersetzten Precursors wird aufgenommen. Anschließend werden die zu untersuchenden Massenzahlen ausgewählt und deren Intensitätsverlauf gegen die Zeit verfolgt. Dabei ist zu beachten, daß bei Raumtemperatur ein konstanter Intensitätsverlauf gewährleistet sein sollte. Die Temperatur im Reaktor wird kontinuierlich gesteigert, wobei neben dem Intensitätsverlauf der einzelnen Fragmente auch der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit festgehalten wird. Durch Korrelation der Intensitätsverläufe mit den zeitlichen Änderungen der Temperatur kann eine Beziehung zwischen den Partialdrücken der Fragmente und der Temperatur hergestellt werden.

### **1.4.6 Abscheidungen am Hot-Wall-MOCVD-Reaktor**

Die Abscheidungen von Germaniumfilmen zur Ex-situ-Analytik werden an einem Hot-Wall-MOCVD-Reaktor durchgeführt (Abb. 1.32). Der extern beheizte Glasreaktor hat einen Innendurchmesser von 15 mm und eine Länge von 355 mm.

Der Reaktor wird vor der Abscheidung auf einen Basisdruck von  $10^{-3}$  mbar evakuiert und ausgeheizt. Als Substratmaterial dient ein auf Kupfer gelegtes ITO-Glas. Die Abscheidungen werden ohne Trägergas unter dynamischem Vakuum durchgeführt. Durch Einstellen des Drucks im Reaktor wird für einen ausreichenden Massenfluß gesorgt.

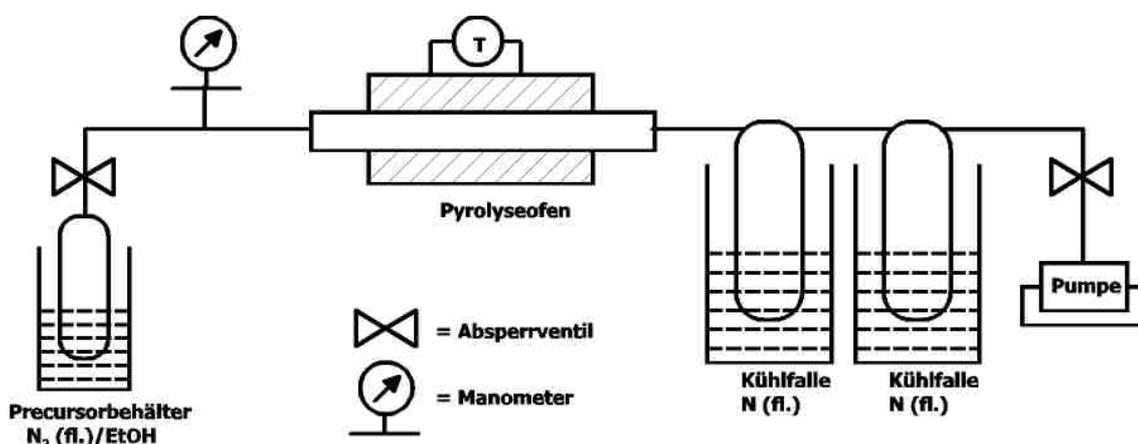


Abb. 1.32: Schematische Darstellung des Hot-Wall-MOCVD-Reaktors.

Nach beendeter Abscheidung wird der Reaktor im Argonstrom abgekühlt; das Substrat wird im Argongegenstrom herausgenommen und mittels AES-Spektroskopie untersucht. In den nachgeschalteten Kühlfallen werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte aufgefangen und NMR-spektroskopisch analysiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d, 3H, allyl- $\text{CH}_3$ ); 1.72, 1.74, 1.78, 1.80 (4s, 4 x 6H, vinyl- $\text{CH}_3$ ); 2.41 (q, 1H, allyl- $\text{H}$ ), 5.78 (s, 2H, TMF- $\text{CH}_2$ ).

## **1.5 Literatur und Anmerkungen**

- [1] J. S. Kilby, *CHEMPHYSICHEM* **2001**, 2, 482.
- [2] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, **2001** Electronic Release.
- [3] D. J. Paul, *Thin Solid Films* **1998**, 321, 172.
- [4] M. Lill, B. Schröder, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1284.
- [5] D. Seyferth, H. P. Hoffmann, R. Burton, J. F. Helling, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 227.
- [6] V. Mironov, T. K. Gar, L. A. Leites, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.* **1962**, 1387.
- [7] A. Davison, P. Rakita, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 289.
- [8] P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl, H. Grohe, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 29.
- [9] J. Dahlhaus, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1990**.
- [10] K. Dittmar, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1997**.
- [11] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications, New Jersey, **1992**.
- [12] Das theoretische Modell beschreibt die Zersetzung über folgende Teilschritte:
- $$\begin{array}{lll} \text{GeH}_4 & \rightarrow \text{GeH}_2 + \text{H}_2 & (1) \\ \text{GeH}_2 + \text{GeH}_4 & \rightarrow \text{Ge}_2\text{H}_6 & (2) \\ \text{GeH}_2 & \rightarrow \text{Ge(s)} + \text{H}_2 & (3) \\ \text{Ge}_2\text{H}_6 & \rightarrow \text{Ge(s)} + \text{GeH}_4 + \text{H}_2 & (4) \end{array}$$
- T. Bolom, F. Glatz, M. G. J. Veprek-Heijmann, S. Veprek, *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, 97-25, 294.
- [13] J. Dzarnoski, H. E. O'Neal, M. A. Ring, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5740.
- [14] R. Morancho, A. Reynes, J. El Boucham, N. Sepiani, P. Mazerolles, P. Gregoire, *Proc. Europ. Conf. CVD* **1987**, 6<sup>th</sup>, 381.
- [15] F. Maury, J. El Boucham, R. Morancho, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, 44, 153.
- [16] F. Maury, J. El Boucham, M. Amjoud, R. Morancho, A. Yacoubi, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **1998**, 23, 381.
- [17] J. Pola, J. P. Parsons, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 1637.
- [18] M. Jakoubkova, Z. Bastl, P. Fiedler, J. Pola, *Infrared Phys. Technol.* **1994**, 35, 4, 633.

- [19] S. Veprek, J. Prokop, F. Glatz, R. Merica, F. R. Klingan, W. A. Herrmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 198-200, 1026.
- [20] S. Veprek, J. Prokop, F. Glatz, F. R. Klingan, W. A. Herrmann, *MRS Symp. Proc.* **1994**, 336, 541.
- [21] S. Veprek, J. Prokop, F. Glatz, R. Merica, F. R. Klingan, W. A. Herrmann, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 825.
- [22] W. Kulisch, C. Rau, J. Dahlhaus, P. Jutzi, *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*, J. Harry (Ed.), Vol. 3, Loughborough, England **1993**, 1131.
- [23] G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [24] S. Bensiek, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1997**.
- [25] P. Jutzi, S. Pilotek, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 221.
- [26] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 377.
- [27] J. Dahlhaus, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1993**.
- [28] A. Klipp, S. H. A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 20.
- [29] F. Hamelmann, G. Haindl, J. Hartwich, U. Kleineberg, U. Heinzmann, A. Klipp, S. H. A. Petri, P. Jutzi, „*In-Situ Controlled Deposition of Thin Silicon Films by Hot-Filament MOCVD with (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)SiH<sub>3</sub> as Silicon Precursors*“, in: *Organosilicon Chemistry IV: From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 798.
- [30] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.
- [31] J. L. Speier, R. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6395.
- [32] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim – New York - Basel – Cambridge – Tokyo, **1995**.
- [33] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1991**.
- [34] S. R. Stobart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, C11.
- [35] F. Riedmiller, G. L. Wegner, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1999**, 18, 4317.
- [36] P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1299.

- [37] Der Aufbau dieses Reaktors erfolgte in Zusammenarbeit mit den Herren Dr. S. Pilotek und Dr. S. Bensiak.
- [38] Die Forschergruppe „*Nanometerschichtsysteme*“ war ein Verbund von Chemikern und Physikern an der Universität Bielefeld, der sich mit der Erzeugung und Strukturierung dünner Schichten sowie mit den damit verbundenen theoretischen Aspekten beschäftigte.
- [39] a) S. Pilotek, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**;  
b) S. Bensiak, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**.
- [40] Hiden Analytical Ltd., *Vacuum Manuals HPR30* **1997**.
- [41] S. Pilotek, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [42] Die im Rahmen dieser Arbeit angegebenen Partialdrücke spiegeln nur die relativen Verhältnisse einzelner Fragmente in der Gasphase wider. Für eine quantitative Auswertung der ermittelten Fragmentintensitäten sind zusätzliche Daten wie Ionisierungsquerschnitte und Fragmentstabilitäten erforderlich, die experimentell nur schwer zugänglich sind.
- [43] M. B. Amjoud, A. Reynes, R. Morancho, P. Mazerolles, R. Charles, *Journal de Physique IV* **1991**, Vol. 1, C2-327.
- [44] J. Kouvetakis, A. Haaland, D. J. Shorokhov, H. V. Volden, G. V. Girichev, V. I. Sokolov, P. Matsunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6738.
- [45] P. Jutzi, F. X. Kohl, *Organometallic Synthesis*, (Eds.: R. R. King, J. J. Eisch), Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, **1986**, 489.
- [46] D. M. Bensley, A. E. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 93.
- [47] R. S. Threikel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1.
- [48] C. M. Fendrick, E. A. Mintz, *Organometallics* **1984**, 3, 819.
- [49] R. Krallmann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1988**.

## **Kapitel 2: Abscheidung von Germanium und Silicium in mesoporösem MCM-41**

### **2.1 Einleitung**

Im Laufe des letzten Jahrzehnts kam es zu einer rasanten Entwicklung bei der Untersuchung nanostrukturierter Systeme.<sup>[1]</sup> Der Grund für das rege Forschungsinteresse ergibt sich unmittelbar aus den Abmessungen der ultrakleinen Festkörper. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark zu; die Materialeigenschaften werden schließlich stärker von Oberflächenatomen als von den „klassischen“ Gitteratomen bestimmt.<sup>[2]</sup> Neben solchen Oberflächeneffekten tritt bei Halbleitern und Metallen im Nanometerbereich eine drastische Veränderung der elektronischen Struktur auf, der sogenannte größeninduzierte Quantisierungseffekt.<sup>[3]</sup> Dieser ist auf die räumliche Begrenzung der angeregten Elektronen und der verbleibenden Löcher in den Teilchen zurückzuführen. In der Betrachtungsweise der Festkörperphysik sind die „Nanoteilchen“ ein eindrucksvolles Beispiel für das quantenmechanische Modell eines „Teilchens im dreidimensionalen Kasten“.<sup>[4]</sup> Aus der Sicht des Chemikers führt die Überlappung zahlreicher Atomorbitale in den Teilchen zu einer Fülle neuartiger Zustände, wobei die Energiebänder makroskopischer Festkörper noch nicht ausgeprägt sind. Daraus resultiert eine starke Abweichung der optischen, katalytischen, optoelektronischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Partikel von denen der kompakten Festkörper. Im Rahmen der stetigen Verkleinerung in der Elektronikindustrie werden nanodimensionierte Halbleiter als die potentiellen Materialien für die Entwicklung elektrischer Bauelemente im 21. Jahrhundert angesehen.

Neben der Verwendung der Kolloidchemie spielen poröse Materialien als Reaktionsräume zur Bildung nanodimensionierter Partikel eine bedeutende Rolle, wobei die Größe der Partikel durch die Wahl der Porengrößen des Materials bestimmt werden kann.

Das vorliegende Kapitel beschreibt Versuche zur Bildung nanodimensionierter Partikel der Elemente Germanium und Silicium, ausgehend von Pentamethylcyclopentadienyl-Element-Verbindungen. Als mesoporöses Material wird MCM-41 eingesetzt, dessen Struktur und physikalische Eigenschaften wohl untersucht sind. Durch geeignete Meßmethoden sollen Informationen über die gebildeten Partikel und ihre optischen Eigenschaften gewonnen werden, um die Leistungsfähigkeit dieser Darstellungsmethode zu belegen.

## **2.2 Bisheriger Kenntnisstand**

### **2.2.1 MCM-41**

Die Entdeckung der mesoporösen Silicate aus der M41S-Familie im Jahre 1992 eröffnete eine neue Ära in der Hydrothermalsynthese von Molekularsieben.<sup>[5][6]</sup> Es gelang dabei erstmals, die Porengrößen in einem Bereich von 1 nm bis 10 nm durch Wahl entsprechender Template zu steuern. Die hohe thermische Stabilität der Molekularsiebe, die einheitliche Größe und Form der Poren wie auch die Möglichkeit zur Steuerung der Porengrößen machen sie zu interessanten Substraten.

MCM-41 mit hexagonal gepackten zylindrischen Mesoporen ist der am meisten untersuchte Vertreter aus der M41S-Familie. Zur Synthese werden im allgemeinen geeignete Mengen einer Siliciumdioxidquelle (z.B. Tetraethylorthosilicat TEOS), eines Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensids (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid CTAB), einer Base (z.B. Natriumhydroxid) und Wasser zusammengegeben. Die Mischung wird 24 bis 144 Stunden bei erhöhter Temperatur ( $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ) behandelt, wobei sich ein fester Niederschlag bildet. Das mesostrukturierte organisch-anorganische Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Tensid-haltige Material wird bei  $500^{\circ}\text{C}$  in einem Gasstrom erhitzt, um das Tensid auszubrennen und auf diese Weise das mesoporöse Gerüst zu erhalten.

Auf der Basis mechanistischer Studien und des daraus abgeleiteten „verallgemeinerten Flüssigkristalltemplat-Mechanismus“ konnte die Anwendungsbreite der Templat-

gesteuerten Hydrothermalsynthese zur Herstellung mesoporöser Materialien entscheidend erweitert werden.<sup>[7]</sup> So gelang die Darstellung saurer mesoporöser Festkörper mit Aluminium-haltigen Strukturen; Materialien, die für katalytische Crackprozesse größerer Moleküle bei der Erdölaufarbeitung interessant sind.<sup>[8][9]</sup> Zur Verbesserung des katalytischen Potentials wurden zusätzliche Metallkationen in das MCM-41-Netzwerk eingebaut, z. B. Titan<sup>[10][11]</sup>, Zirconium<sup>[12]</sup>, Vanadium<sup>[13][14]</sup>, Eisen<sup>[15]</sup>, Cobalt<sup>[16]</sup>, Zinn<sup>[17]</sup> oder Platin.<sup>[18]</sup> Vielversprechende katalytische Eigenschaften werden beispielsweise für Ti-MCM-41 bei der selektiven Oxidation größerer organischer Moleküle in Gegenwart von tert-Butylhydroperoxid oder verdünntem Wasserstoffperoxid gefunden.<sup>[19][20]</sup> Neben dem direkten Einbau katalytisch relevanter Metallkationen in das MCM-41-Netzwerk sind auch Untersuchungen zur Verknüpfung molekularer Katalysatoren an der Porenoberfläche von MCM-41 Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[21]</sup>

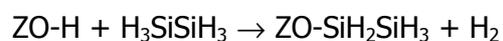
### **2.2.2 Nanopartikel in mikro- und mesoporösen Materialien**

Neben den Untersuchungen der Eigenschaften von MCM-41 und damit verwandter Materialien stand auch stets die Erforschung nanodimensionierter Partikel in den Hohlräumen der Poren im Blickpunkt des Interesses.<sup>[22]</sup> Erste Versuche von Ryoo et al. zeigten, daß es möglich ist, kleine Platinpartikel in MCM-41 herzustellen.<sup>[23]</sup> Hierzu führen die Autoren einen Ionen-Austausch mit  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Kationen durch und erhalten mittels Oxidation und anschließender Reduktion in MCM-41 eingebettete Platinpartikel. Die so generierten Cluster zeigen eine hohe katalytische Aktivität bei der Dehydrogenierung von Ethan. Auch andere katalytisch aktive Metalle können in Form von Clustern in den Kanälen von MCM-41 erhalten werden. Schüth et al. konnten zeigen, daß in MCM-41 dargestellte Palladiumpartikel die Oxidation von CO sehr gut katalysieren können.<sup>[24]</sup>

Neben den Untersuchungen zum Einschluß katalytisch aktiver Metalle stehen auch Versuche zur Darstellung von Halbleiterpartikeln im Focus des Interesses. Besonders bei Halbleitern ist eine starke Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften

nachweisbar (Quantum Confinement Modell), die diese Materialien für Anwendungen in der Elektronikindustrie interessant machen. Zur Steuerung der Größe nanodimensionierter Halbleiterpartikel ist die Variabilität der Porengrößen bei mesoporösen Materialien besonders vorteilhaft. Srdanov et al. und Agger et al. ist es gelungen, GaAs bzw. InP in Form von Nanokristallen in den Hohlräumen von MCM-41 darzustellen.<sup>[25][26]</sup> Die Autoren verwenden dabei den MOCVD-Prozeß, um die III-V-Halbleiter ausgehend von  $\text{Me}_3\text{Ga}/^t\text{BuAsH}_2$  bzw.  $\text{Me}_3\text{In}/\text{PH}_3$  in den Poren abzuscheiden. Optische Untersuchungen an so erhaltenen GaAs-Nanokristallen haben eine Verschiebung der Lumineszenz um 0.1 eV gegenüber dem kompakten Material ergeben, die die Autoren auf das Vorhandensein von Nanostrukturen zurückführen. Die Größenverteilung der GaAs-Partikel ist insgesamt jedoch sehr inhomogen, was auf die simultan auftretende Abscheidung von GaAs auf der äußeren Oberfläche des mesoporösen Materials zurückgeführt wird. Nanopartikel von Galliumnitrid (GaN), ein weiterer wichtiger III-V-Halbleiter, wurden erstmalig von Fischer et al. durch Thermolyse von Triazido(trimethylamino)gallium in einer MCM-41-Matrix hergestellt.<sup>[27]</sup> Die erhaltenen Materialien zeigen eine Verschiebung der Anregungsenergie um 0.3 eV gegenüber kompakten GaN, die mit der erhaltenen Größe der Partikel ( $\varnothing = 2.7 \text{ nm}$ ) korreliert.

Zur Bildung von Siliciumpartikeln in mikro- und mesoporösen Materialien (Zeolith Y,  $\varnothing(\text{Pore})=1.3 \text{ nm}$  bzw. MCM-41,  $\varnothing(\text{Pore})=3.5 \text{ nm}$ ) verwendeten Ozin et al. Disilan als Precursor.<sup>[28][29]</sup> Die Autoren verankern dabei zunächst Disilan bei Temperaturen von 300°C auf der Oberfläche (ZO) der porösen Materialien:



Die sich daran anschließende thermische Behandlung bei 650°C führt zu einer Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung von Silicium-Clustern in den Kavitäten von Zeolith Y. Die erhaltenen Materialien zeigen orange-rote Lumineszenz und eine Verschiebung der Absorptionskanten zu größerer Energie. Anhand der gemessenen Lumineszenzenergie (1.8 eV) schließen die Autoren auf das Vorhandensein von Silicium-Clustern mit ungefähr 60 Atomen und einer Maximalgröße von 1.3 nm.

Durch Verwendung von mesoporösem MCM-41 ( $\varnothing(\text{Pore})=3.5 \text{ nm}$ ) gelang es, den Größenbereich für die Silicium-Cluster auf 3.5 nm zu vergrößern.<sup>[28]</sup> Auch hier wurde

das in die Poren von MCM-41 eingebrachte Disilan zunächst bei Temperaturen von 100 bis 200°C an den Porenwänden verankert; die Verknüpfung der Disilan-Einheiten mit der Porenoberfläche konnte mittels IR-spektroskopischer Kontrolle direkt nachgewiesen werden. Dabei gelang es, durch Steuerung des  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Partialdruckes den Grad der Beladung von MCM-41 mit Disilan zu variieren. Nach Calcination bei 650°C wurden die Absorptionseigenschaften der Proben näher untersucht. Dabei zeigte sich, wie bei den Zeolithsystemen, eine deutliche Verschiebung der Absorptionskanten zu größerer Energie gegenüber kompaktem Silicium. Die Autoren führen dies auf das Vorhandensein von Siliciumpartikeln zurück, wobei die Größe der Partikel mit dem ursprünglichen Beladungsgrad korreliert wird.

Eine „sanftere“ Methode zur Darstellung lumineszierender Silicium-Partikel wurde durch Ozin et al. im Jahre 1999 vorgestellt.<sup>[30]</sup> Als größendirektives Material werden dabei Templat-haltige  $\text{SiO}_2$ -Membranen (OHMSF, Oriented Hexagonal Mesoporous Silica Film) verwendet, die durch Templat-gesteuerte Hydrothermalsynthese an einer Luft-Wasser-Grenzfläche gebildet wurden. Bei Einsatz der OHMSF-Membranen können bereits bei Temperaturen von 100 bis 140°C Siliciumpartikel hergestellt werden, die bei -196°C starke Lumineszenz im gelb-orangefarbenen Bereich zeigen. Aus der gemessenen Absorptionskante bei 2.86 eV (433 nm) schätzen die Autoren für die Siliciumpartikel eine Größe von einem Nanometer ab.

Die Verwendung von Elementhydriden als Precursor zur Darstellung nanostrukturierter Teilchen konnte auch zur Darstellung von Germanium-Clustern genutzt werden. So gelang es Ozin et al. durch Verankerung und Zersetzung von Digerman in Zeolith Y ( $\varnothing(\text{Pore})=1.3$  nm) Germaniumpartikel herzustellen.<sup>[31]</sup> Die erhaltenen Materialien wurden wie die Siliciumsysteme UV-spektroskopisch untersucht, wobei auch hier wieder eine Blauverschiebung der Absorptionskante gegenüber dem kompakten Material zu beobachten ist. Auf der Basis dieses Ergebnisses und der mittels EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) und XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) erhaltenen Daten postulieren die Autoren das Vorhandensein von  $\text{Ge}_8$ -Clustern in Form von Kuben in den Kavitäten der Zeolithe (*Abb. 2.1*).

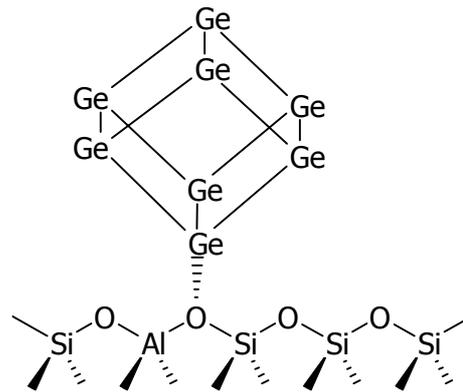


Abb. 2.1: Postulierte Ge<sub>8</sub>-Cluster in den Hohlräumen von Zeolith Y.<sup>[31]</sup>

Durch Zersetzung von Digerman in MCM-41 ( $\varnothing(\text{Pore})=2.5 \text{ nm}$ ) erhielten Leon et al. Partikel aus Germanium.<sup>[32]</sup> Die Bildung nanokristallinen Germaniums konnte mittels Röntgenbeugung und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) nachgewiesen werden.

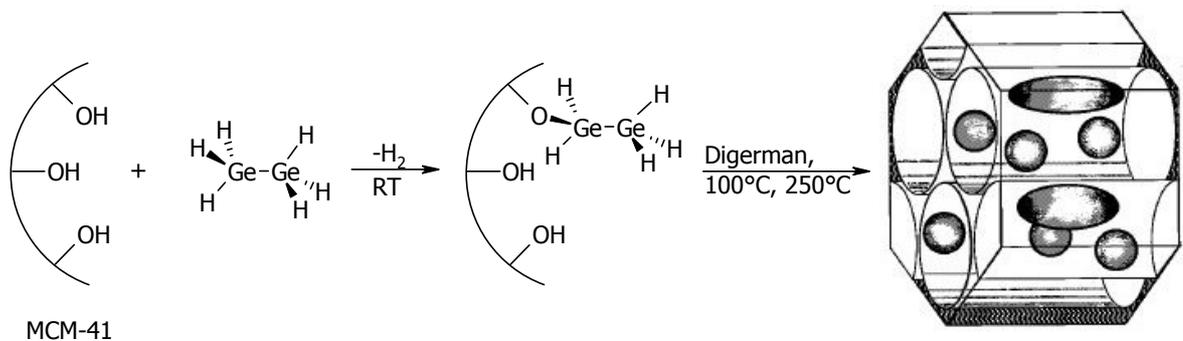


Abb. 2.2: Germaniumpartikel in MCM-41.

Untersuchungen zu den spektroskopischen Eigenschaften der Germaniumpartikel oder zu den Adsorptionseigenschaften der MCM-41/Germaniummaterialien und ihrer strukturellen Eigenschaften wurden bislang nicht durchgeführt.

Den Einsatz von Organosilanen zur Darstellung von Nanodrähten aus Silicium in mesoporösen Materialien ( $\varnothing(\text{Pore})=5.0 \text{ nm}$ ) haben Holmes et al. in jüngster Zeit vorgestellt.<sup>[33]</sup> Als Precursor verwenden die Autoren Diphenylsilan, das als überkritische Hexanlösung bei 500°C in einer Hochdruckzelle (270 bar) zersetzt wird. Nach

ausgiebiger Extraktion zurückbleibender organischer Bestandteile mit Hexan und Ethanol werden in dem mesoporösen Material eingeschlossene Siliciumnanodrähte erhalten. Diese Nanodrähte wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie untersucht und weisen einen Durchmesser von ungefähr 4 bis 5 nm auf. Das angewendete Hochdruckverfahren konnte auch zur Darstellung von Goldclustern, die mit Siliciumdrähten bedeckt sind, angewendet werden.

Für den Einsatz im MOCVD-Prozeß haben sich Pentamethylcyclopentadienyl-Element-Verbindungen bei zahlreichen Anwendungen bewährt (siehe **Kapitel 1**); die Herstellung von Germanium- und Silicium-Schichten durch Einsatz entsprechend substituierter Germane und Silane konnte in einer Reihe von Arbeiten belegt werden.<sup>[34][35][36]</sup> Die am besten geeigneten Precursor zur Abscheidung von Germanium und Silicium sind das Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** und das Cp\*SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> **11** (Abb. 2.3).



*Abb. 2.3: Bewährte Precursor zur Abscheidung von Germanium und Silicium.*

Die Frage, inwieweit Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen zur Darstellung von Nanopartikeln in mesoporösen Materialien geeignet sind, wurde bislang nicht geklärt. Aufgrund der gefundenen Fragmentierungsmechanismen dieser Precursor sollte eine einfache Darstellung von Germanium- und Siliciumpartikeln in den Hohlräumen mesoporöser Materialien möglich sein. Entsprechende Untersuchungen zur Abscheidung von Germanium und Silicium in MCM-41 und der Eigenschaften der daraus resultierenden Materialien stehen aus diesem Grund im Mittelpunkt dieser Arbeit.

## **2.3 Ergebnisse und Diskussion**

### **2.3.1 Abscheidung von Germanium und Silicium in MCM-41:**

Das große Interesse an nanodimensionierten Halbleiter-Partikeln wurde vor allem durch das Auftreten von Größenquantisierungseffekten geweckt. Die durch Lichtabsorption erzeugten, in einem Makrokristall frei beweglichen Ladungsträger „spüren“ in nanometergroßen Partikeln die Teilchenwände. Als Folge dieses quantenmechanisch als „Teilchen-im-Kasten“ zu beschreibenden Effekts wird die Bandlücke um so größer, je kleiner die Teilchen werden (Abb. 2.4). Der Beginn der Lichtabsorption und die Lage der Fluoreszenzbanden verschieben sich zu kürzeren Wellenlängen.

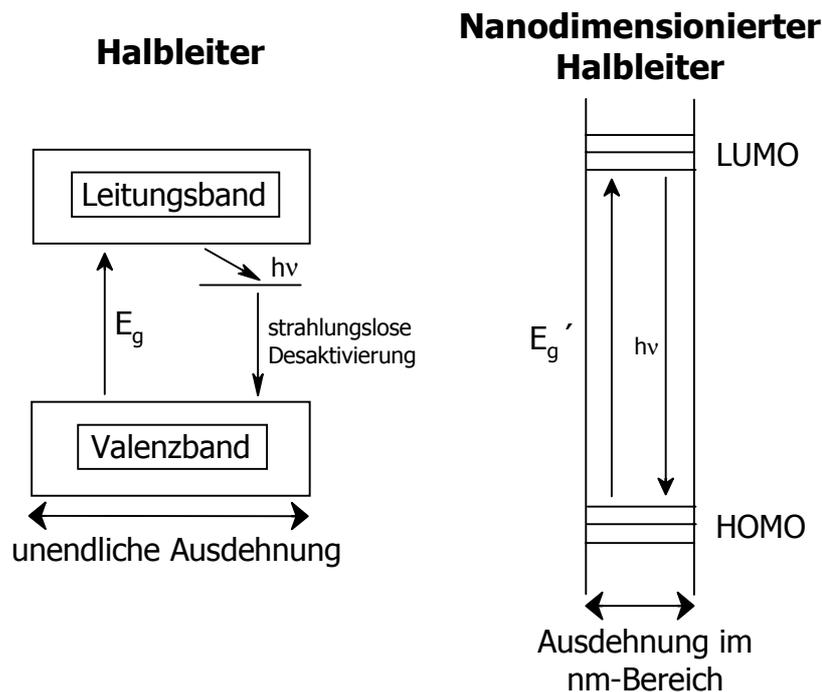


Abb. 2.4: Aufspaltung von Energieniveaus bei Halbleitern und nanodimensionierten Halbleiterpartikeln.<sup>[37]</sup>

Die resultierende Änderung für die Bandlücke eines Halbleiternanopartikels ( $\Delta E_g$ ) kann durch ein einfaches Modell, basierend auf sphärischen unendlichen Potentialen, abgeschätzt werden (Herleitung siehe **Anhang I**):

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8\mu a^2} \quad \text{Gleichung 1}$$

mit  $h$  = Plancksche Konstante ( $6.62 \cdot 10^{-34}$  Js),  $\mu$  = effektive Masse von Leitungselektron und Valenzbandloch ( $1/\mu = 1/m_e m_0 + 1/m_h m_0$ ) und  $a$  = Größe des Partikels

Durch Umformung von *Gleichung 1* kann der Größe  $a$  des Partikels in Abhängigkeit von der Änderung der Bandlücke abgeschätzt werden:

$$a = \sqrt{\frac{h^2}{8\mu \Delta E_g}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Wert für die Bandlücke von kompaktem Germanium liegt bei 0.66 eV; dies entspricht einer Absorption bei einer Wellenlänge von 1878 nm.<sup>[38]</sup> Um Lumineszenz im sichtbaren Bereich beobachten zu können, sollte Licht der Wellenlänge in einem Bereich von 750 bis 400 nm absorbiert werden. Die Bandlücke eines im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbierenden Germaniumpartikels sollte folglich im Bereich von 1.65 bis 3.10 eV liegen. Mittels *Gleichung 2* kann näherungsweise die gewünschte Größe für entsprechende Germaniumpartikel berechnet werden.<sup>[39]</sup> Der hiermit abgeschätzte Größenbereich für die Germaniumpartikel liegt bei 1.6 bis 3.0 nm; für Silicium wird ein Bereich von 1.2 bis 2.3 nm errechnet (Bandlücke von kompaktem Silicium: 1.12 eV  $\cong$  1107 nm).

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte MCM-41 entspricht diesen Voraussetzungen, da es eine Porengröße von 2.3 nm aufweist. Damit sollten sich durch Abscheidung im MOCVD-Prozeß Nanopartikel der Elemente Germanium und Silicium darstellen lassen, die durch den Größenquantisierungseffekt Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes zeigen könnten.

### **2.3.1.1 Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln in MCM-41**

Zur Untersuchung der Abscheidung von Germanium und Silicium in MCM-41 werden  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** und  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** als Precursor verwendet. Diese Verbindungen haben sich aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit und Handhabbarkeit als zuverlässige Precursor für die Abscheidung der entsprechenden Elemente im MOCVD-Prozeß erwiesen. Bei dem verwendeten MCM-41 handelt es sich um calciniertes Material, das heißt, sämtliche organischen Bestandteile wie Templat oder Lösungsmittel wurden durch thermische Behandlung entfernt. Um die Füllung der Poren mit Precursor verfolgen zu können, wird zunächst ein IR-Spektrum vom calcinierten MCM-41 aufgenommen (Abb. 2.5). Das erhaltene Spektrum zeigt Banden bei 3450, 1070, 960, 808 und 467  $\text{cm}^{-1}$ , die in Übereinstimmung mit der Literatur charakteristisch für MCM-41 sind.<sup>[40]</sup>

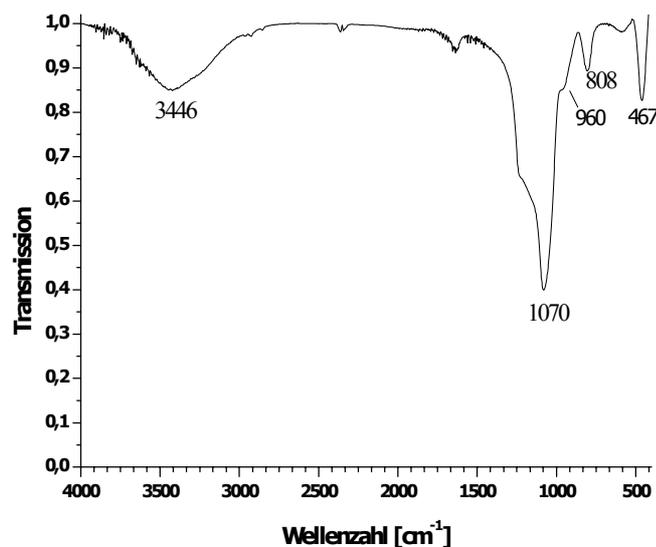
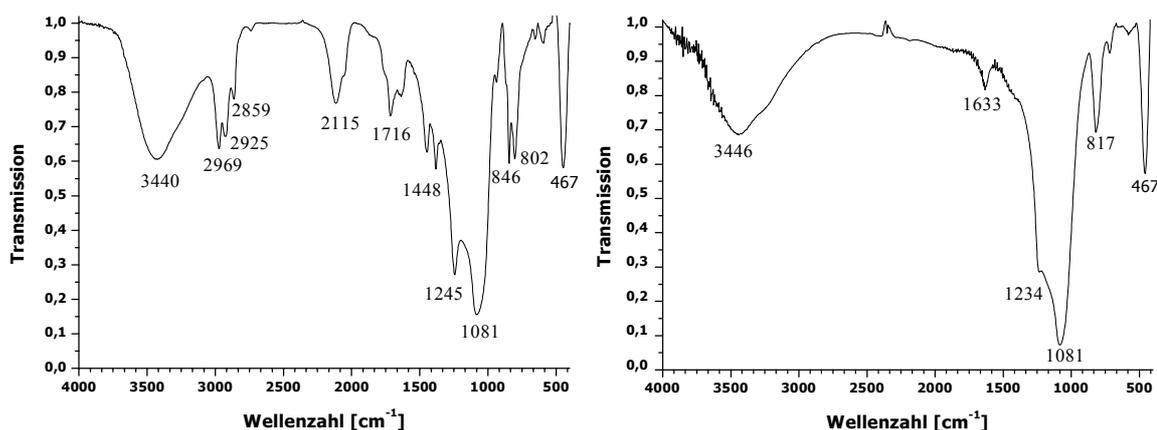


Abb. 2.5: IR-Spektrum von calciniertem MCM-41.

Die leeren Poren vom calcinierten MCM-41 ( $\text{Ø}(\text{Pore})=2.3 \text{ nm}$ ) werden mittels Vakuuminfiltration mit  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** oder  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** gefüllt, eine Methode, die bereits erfolgreich zur Darstellung von Siloxenen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membranen angewendet wurde.<sup>[41]</sup> Bei diesem Verfahren überschichtet man die Proben von MCM-41 mit dem entsprechenden Precursor und evakuiert das Gefäß. Aufsteigende Blasen weisen auf die Verdrängung des Gasvolumens in den Poren durch den Precursor hin. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Proben werden zusätzlich mit Hexan gewaschen,

um an der Oberfläche anhaftende Reste des Precursors zu entfernen; anderenfalls kommt es zur Abscheidung der Metalle auf der äußeren Oberfläche von MCM-41, die zu Verfälschungen bei der Analytik eventuell gebildeter Nanopartikel innerhalb der Poren führen.<sup>[25]</sup>

Um die Effizienz dieser Methode zur Porenfüllung zu belegen wird ein IR-Spektrum einer mit  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** gefüllten Probe von MCM-41 aufgenommen (*Abb. 2.6 a*). Neben den bereits für das Gerüst von MCM-41 beschriebenen Banden finden sich weitere Banden, die charakteristisch für  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** sind.<sup>[35]</sup> Deutlichstes Indiz für eine Füllung der Poren mit **2** ist die Absorptionsbande bei  $2115\text{ cm}^{-1}$  für die Ge-H-Valenzschwingung. Die erhaltenen Daten belegen die erfolgreiche Befüllung der Poren des mesoporösen Materials mit dem Precursor.



*Abb. 2.6: IR-Spektrum von a) MCM-41, gefüllt mit  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** und b) MCM-41/Ge **A**, calciniert bei  $550^\circ\text{C}$ .*

Die auf diese Weise hergestellten Proben werden bei  $550^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 30 Minuten im Argonstrom calciniert. Man erhält leicht gelbliche Proben, die erneut IR-spektroskopisch untersucht werden, um die Thermolyse der Precursor verifizieren zu können. Exemplarisch ist in *Abb. 2.6 b* das IR-Spektrum einer Probe gezeigt, die mit dem German **2** gefüllt und anschließend calciniert worden ist (MCM-41/Ge **A**). Man erkennt im IR-Spektrum dieser Probe nur Absorptionsbanden, die für das Silicatgerüst charakteristisch sind und denen im reinen MCM-41 (*Abb. 2.5*) entsprechen. Aus den so gewonnenen Daten kann geschlossen werden, daß eine Thermolyse der in die Poren von MCM-41 eingebrachten Precursor stattgefunden hat. Dabei können keine

zurückbleibenden organischen Bestandteile aus dem eingesetzten Precursor detektiert werden, woraus eine vollständige Entfernung aller flüchtigen Bestandteile aus den Poren im Argonstrom abgeleitet werden kann. Durch Kondensation an Bereichen außerhalb der Heizzone des Ofens gelingt die Isolierung entweichender flüchtiger Produkte. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Pyrolysats zeigt Signale, die charakteristisch für  $\text{Cp}^*\text{H}$  und nicht thermolysierten Precursor sind.

Die vorgestellte Methode der Vakuuminfiltration erlaubt es zusätzlich, auch bereits gefüllte und calcinierte Proben in einem zweiten Zyklus erneut mit  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** oder  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** zu versetzen und zu thermolysieren. Hieraus sollten sich Erkenntnisse über den Einfluß doppelter Beladungen auf die Eigenschaften der erhaltenen Materialien gewinnen lassen. *Tabelle 2.1* gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Proben.

<b>Name der Probe</b>	<b>Verwendeter Precursor</b>	<b>2-fache Beladung</b>	<b>Farbe der Probe</b>
MCM-41/Ge <b>A</b>	$\text{Cp}^*\text{GeH}_3$ <b>2</b>	Nein	leicht gelblich
MCM-41/Ge-2 <b>B</b>	$\text{Cp}^*\text{GeH}_3$ <b>2</b>	Ja	mittelbraun
MCM-41/Si <b>C</b>	$\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ <b>11</b>	Nein	leicht gelblich
MCM-41/Si-2 <b>D</b>	$\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ <b>11</b>	Ja	hellbraun

*Tabelle 2.1: Mit Precursor beladene Proben von MCM-41.*

### **2.3.2 Charakterisierung von Nanopartikeln in MCM-41**

#### **2.3.2.1 Elementanalyse mittels EDX-Verfahren**

Um Veränderungen bei der Zusammensetzung der Proben **A-D** gegenüber dem eingesetzten MCM-41 zu bestimmen, werden die erhaltenen Proben mittels EDX-Verfahren (Energy Dispersive X-Ray Analysis) untersucht. *Tabelle 2.2* gibt einen Überblick über die Ergebnisse der EDX-Analytik.

	<i>MCM-41</i>	<i>MCM-41/Ge A</i>	<i>MCM-41/Ge-2 B</i>	<i>MCM-41/Si C</i>	<i>MCM-41/Si-2 D</i>
Si	43.30	43.3	25.85	50.02	32.75
O	56.7	50.4	30.59	49.98	36.80
Ge	-	6.3	10.20	-	-
C	-	-	33.35	-	30.45
Si:O	1:1.3	1:1.2	1:1.2	-	-

*Tabelle 2.2: Ergebnisse der EDX-Analytik (Zahlenangaben in at.-%).*

Betrachtet man das Si/O-Verhältnis von MCM-41 und von den mit Germanium gefüllten Proben (**A** und **B**), so erkennt man unter Beachtung der Fehlergrenzen bei der Messung ein konstantes Verhältnis mit 1:1.2(3).<sup>[42]</sup> Das theoretisch bei der Messung zu erwartende Verhältnis für ein bei MCM-41 vorliegendes SiO<sub>2</sub>-Netzwerk beträgt 1:2. Die EDX-Analytik läßt somit einen Sauerstoffunterschub bei den vermessenen Proben vermuten, der allerdings nicht auf ein tatsächlich anderes Si/O-Verhältnis hindeutet, sondern vielmehr mit den bei der Auswertung der Messung verwendeten Integrationsverfahren zusammenhängt.<sup>[43]</sup> Aus den gemessenen Werten lassen sich demnach keine absoluten Anteile und Verhältnisse ableiten. Im Rahmen dieser Untersuchungen dient die EDX-Methode vielmehr dem Elementnachweis sowie der Registrierung von Änderungen einzelner Elementverhältnisse bei verschiedenen Proben.

Da bei MCM-41 und den Proben **A-B** ein konstantes Si/O-Verhältnis gefunden wird, kann daraus geschlossen werden, daß das Silicatgerüst von MCM-41 bei der Calcinierung der Proben intakt geblieben ist. Es ist davon auszugehen, daß diese Beobachtung auch für die Proben **C** und **D** gültig ist, auch wenn hier das Verhältnis Si/O für das Gerüst nicht von eingelagertem Silicium separiert betrachtet werden kann. Bei den Proben **A** und **B** kann nachgewiesen werden, daß eine Abscheidung von Germanium stattgefunden hat. Der Germaniumgehalt bei einmaliger Befüllung und Calcinierung beträgt ungefähr 6 at.-% (**A**), bei zweifacher Behandlung wird eine Steigerung des Germaniumgehaltes auf ungefähr 10 at.-% nachgewiesen (**B**). Geht man von einer kompletten Füllung der Poren mit Germanium aus, so errechnet sich ein theoretischer Germaniumanteil von 61 at.-% (siehe **Anhang IIa**). Die gemessenen Germaniumkonzentrationen liegen weit unterhalb dieses Wertes, was auf eine nur

partielle Füllung der Poren mit Germanium hindeutet. Bei den gemessenen Anteilen an Germanium kann auch eine vollständige Belegung der Porenoberflächen ausgeschlossen werden, da sich hierfür ein theoretischer Germaniumanteil von 49 at.-% errechnet (siehe **Anhang IIb**). Die gefundenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß das deponierte Germanium in Form von Partikeln vorliegen könnte, da die Bildung zusammenhängender Germaniumflächen bzw. -drähte aufgrund der zu geringen Konzentration ausgeschlossen werden kann.

Für die Proben **C** und **D** kann kein genauer auf die Thermolyse von Precursor **11** zurückzuführender Anteil an Silicium bestimmt werden, da bei der EDX-Analyse nur der Anteil eines Elements additiv über die gesamte Probe bestimmt werden kann. Eine Unterscheidung zwischen Silicium aus dem Gerüst und Silicium in vorhandenen Partikeln ist mit dieser Methode nicht möglich. Die Verschiebung des Si/O-Verhältnisses auf 1:1 (**C**) bzw. 1:1.1 (**D**) gegenüber 1:1.3 bei MCM-41 belegt jedoch eine Erhöhung des Siliciumanteils in diesen Proben, die aus der Abscheidung von Silicium bei der Thermolyse von **11** resultiert.

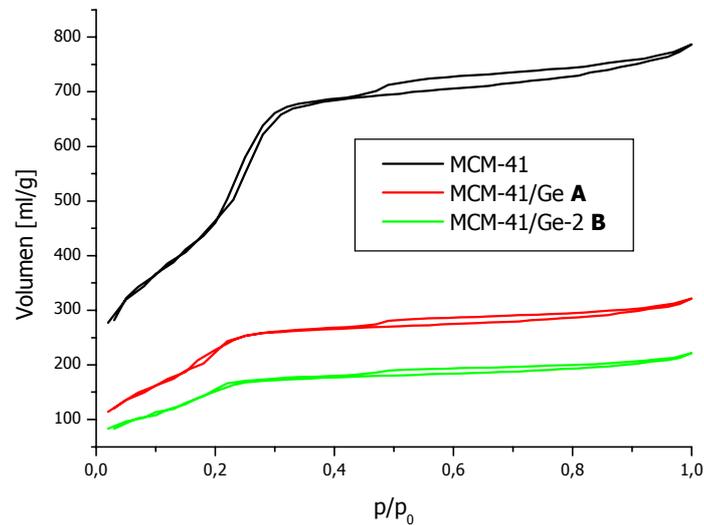
Bei den Proben **B** und **D** wird Kohlenstoff in den Materialien nachgewiesen, der aus der Zersetzung der Precursor stammen muß. Die bei den Proben beobachtete zunehmende Dunkelfärbung der Materialien (siehe Abschnitt 2.3.1.1.) könnte unter anderem auf diese Kohlenstoffanteile zurückzuführen sein.

Insgesamt kann durch die Anwendung der EDX-Analytik gezeigt werden, daß eine Abscheidung von Germanium bzw. Silicium im thermischen CVD-Prozeß stattgefunden hat. Zur Verifizierung der Einlagerung der Metalle in die Poren des mesoporösen Materials ist die EDX-Methode nicht geeignet, da keine Unterscheidung zwischen einer in den Poren oder auf der äußeren Oberfläche erfolgten Abscheidung vorgenommen werden kann. Hierzu ist eine genauere Untersuchung der Porenparameter wie Porenvolumen oder Porendurchmesser erforderlich, deren Bestimmung nachfolgend beschrieben wird.

### **2.3.2.2 Adsorptionsmessungen**

Zur Protokollierung auftretender Veränderungen der Oberfläche sowie der Größe der im Material enthaltenen Poren durch die Befüllung von MCM-41 mit Germanium und

Silicium werden Adsorptionsmessungen an den dargestellten Systemen **A-D** vorgenommen. *Abb. 2.7* zeigt die aufgenommenen  $N_2$ -Adsorptionsisothermen für MCM-41 und die mit Germanium gefüllten Proben **A** und **B**.



*Abb. 2.7:  $N_2$ -Adsorptionsisothermen für MCM-41 und die Germanium-haltigen Proben **A** und **B**.*

In Übereinstimmung mit der Definition gemäß der IUPAC handelt es sich hierbei um Isothermen vom Typ IV, die charakteristisch für mesoporöse Materialien sind.<sup>[44]</sup> Dieser Isothermentyp ist durch das Auftreten von Hystereseschleifen zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig gekennzeichnet. Als Grund hierfür wird die Kapillarkondensation innerhalb der mesoporösen Strukturen verantwortlich gemacht. Bei den hier aufgenommenen Isothermen werden, gemäß der Klassifizierung der IUPAC, Hystereseschleifen des Typs H4 beobachtet.<sup>[44]</sup> Diese sind durch einen über weite Bereiche von  $p/p_0$  weitgehend horizontalen und parallelen Verlauf der beiden Zweige gekennzeichnet. Im Falle von MCM-41 kann zusätzlich eine Hystereseschleife des Typs H1 beobachtet werden, die einen nahezu vertikalen und parallelen Verlauf beider Zweige in einem Bereich von 0.2 bis 0.3 für  $p/p_0$  zeigt. Dies korreliert mit einer zylindrischen Porengeometrie und einem hohen Grad an Uniformität für die Porengröße des eingesetzten MCM-41.<sup>[45]</sup>

Zur Bestimmung der Oberfläche der erhaltenen Materialien wird die Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) angewendet; dieses ist das gebräuchlichste

Verfahren zur Oberflächenbestimmung poröser Materialien.<sup>[44]</sup> Die Auswertung erfolgt über die BET-Gleichung in linearisierter Form (*Gleichung 3*).<sup>[46]</sup>

$$\frac{z}{V(1-z)} = \frac{1}{CV_{\text{mon}}} + \frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}}z \quad \text{Gleichung 3}$$

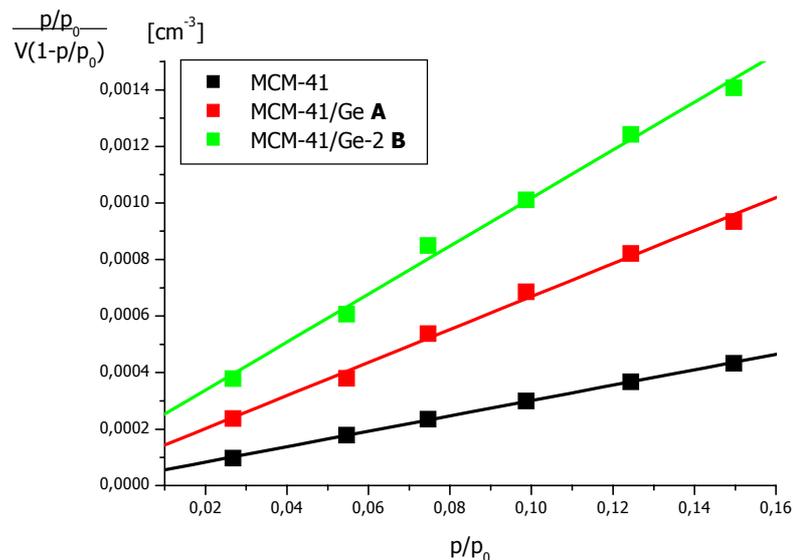
mit  $z = p/p_0 =$  relativer Druck

$V =$  adsorbiertes Gasvolumen [ $\text{cm}^3$ ]

$V_{\text{mon}} =$  Volumen für adsorbierte Monolage [ $\text{cm}^3$ ]

$C =$  Konstante

Bei *Gleichung 3* handelt es sich um eine Geradengleichung mit der Steigung  $(C-1)/CV_{\text{mon}}$  und dem Y-Achsenabschnitt  $1/CV_{\text{mon}}$ . Durch Auftragung von  $z/V(1-z)$  gegen  $z$  und Bestimmung der Gleichungsparameter mittels linearer Regression können die Werte für  $V_{\text{mon}}$  bei den einzelnen Proben bestimmt werden. Die Linearität ist dabei auf einen Bereich von 0.05 bis maximal 0.3 für  $p/p_0$  begrenzt.<sup>[47]</sup> *Abb. 2.8* zeigt die Auftragung nach der BET-Beziehung und die mittels linearer Regression ermittelten Geraden.



*Abb. 2.8: Auftragung von  $z/V(1-z)$  gegen  $z$  für MCM-41 und die Proben **A** und **B** sowie der mittels linearer Regression ermittelten Geraden.*

Aus den in *Abb. 2.8* bestimmten Geradenparametern werden die Werte für C und  $V_{\text{mon}}$  abgeleitet; die maximalen Fehlergrenzen der jeweiligen Werte ergeben sich aus den maximalen Fehlern der linearen Regression sowie aus der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (Herleitung siehe **Anhang III**). *Tabelle 2.3* gibt einen Überblick über die erhaltenen Daten.

Probe	$\frac{1}{CV_{\text{mon}}}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$\frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}}$ [cm <sup>-3</sup> ]	C	$V_{\text{mon}}$ [cm <sup>3</sup> ]
MCM-41	$2.89 \cdot 10^{-5} \pm 3.37 \cdot 10^{-6}$	$2.72 \cdot 10^{-3} \pm 3.46 \cdot 10^{-5}$	$95.12 \pm 11.03$	$363.78 \pm 65.34$
MCM-41/Ge <b>A</b>	$8.54 \cdot 10^{-5} \pm 2.25 \cdot 10^{-5}$	$5.84 \cdot 10^{-3} \pm 2.31 \cdot 10^{-4}$	$69.38 \pm 18.22$	$168.76 \pm 67.13$
MCM-41/Ge-2 <b>B</b>	$1.68 \cdot 10^{-4} \pm 3.24 \cdot 10^{-5}$	$8.49 \cdot 10^{-3} \pm 3.33 \cdot 10^{-4}$	$51.54 \pm 9.94$	$115.50 \pm 34.39$

*Tabelle 2.3: BET-Parameter*

Mit den so bestimmten Werten für  $V_{\text{mon}}$  können die Größen der Oberflächen für die Materialien durch folgende Beziehung berechnet werden:

$$O = \frac{V_{\text{mon}}}{V_{\text{m}}} \cdot N_{\text{A}} \cdot O_{\text{N}_2} \quad \text{Gleichung 4}$$

- mit
- $O$  = Oberfläche des untersuchten Materials [m<sup>2</sup>]
  - $V_{\text{mon}}$  = errechnetes Volumen für adsorbierte Monolage [cm<sup>3</sup>]
  - $V_{\text{m}}$  = Molvolumen eines perfekten Gases bei Standardbedingungen (22.4 · 10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>)
  - $N_{\text{A}}$  = Avogadro'sche Konstante (6.023 · 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)
  - $O_{\text{N}_2}$  = Oberfläche eines adsorbierten N<sub>2</sub>-Moleküls (1.6 · 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>)

Für das calcinierte MCM-41 wird aus der erhaltenen Messung eine Oberfläche mit 1565 m<sup>2</sup>/g (± 281 m<sup>2</sup>/g) bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Größenordnungen (>1000 m<sup>2</sup>/g) überein.<sup>[40]</sup> Für die einmalig mit Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** gefüllte und calcinierte Probe **A** wird die Oberfläche mit 726 m<sup>2</sup>/g (± 288 m<sup>2</sup>/g) und für Probe **B** nach zweimaliger Füllung und Calcinierung mit

## Kapitel 2: Abscheidung von Germanium und Silicium in mesoporösem...

497 m<sup>2</sup>/g ( $\pm$  148 m<sup>2</sup>/g) bestimmt. Man erkennt für die gefüllten Proben eine deutliche Abnahme der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche. Diese Reduzierung läßt auf die Abscheidung von Germanium innerhalb der Poren von MCM-41 schließen. Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung auftretender Veränderungen bei der Modifikation mesoporöser Materialien ist das Porenvolumen; dieses läßt sich ebenfalls aus den gemessenen Adsorptionsisothermen ermitteln. Die Berechnung der totalen Porenvolumina erfolgt gemäß der Gurwitsch-Regel, die von der Annahme ausgeht, daß bei Abszissen-parallelem Verlauf der Isothermen eines Gases ( $0.95 < p/p_0 < 1$ ) alle Poren eines Adsorbens mit flüssigem Adsorbat gefüllt sind.<sup>[48]</sup> Für das Porenvolumen gilt dann:

$$V_t = V_{0.99} \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2,77K} \cdot V_{N_2,273K}} \quad \text{Gleichung 5}$$

mit  $V_{0.99}$  = adsorbiertes Volumen bei  $p/p_0$

$M_{N_2}$  = Molekülmasse von Stickstoff (28 g/mol)

$\rho_{N_2,77K}$  = Dichte von Stickstoff bei 77K (0.808 g/ml)

$V_{N_2,273K}$  = Molvolumen von Stickstoff bei 273K ( $2.271 \cdot 10^4$  ml/mol)

Für MCM-41 und die Proben **A** und **B** ergeben sich durch Anwendung von *Gleichung 5* Werte für die Porenvolumina von 1.20, 0.49 und 0.34 ml/g. Wie schon bei den Oberflächenwerten wird auch hier eine Abnahme der Werte für die Porenvolumina bei Füllung und Calcinierung der Proben mit Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** beobachtet. Dabei ist die Abnahme des Porenvolumens bei Probe **A** im Vergleich zu MCM-41 prozentual größer als bei Probe **B** im Vergleich zu Probe **A**. Dies deutet darauf hin, daß eine mehrmalige Füllung und Calcinierung der Proben nicht automatisch zu einer vergleichbaren Einlagerung von Germanium führt.

Neben Oberfläche und Porenvolumen ist die Porengrößenverteilung eine weitere wichtige Ergebnisgröße bei der Untersuchung der erhaltenen Materialien. Sie läßt sich aus den gewonnenen Adsorptionsisothermen nach dem BJH-Modell (Barret, Joyner und Halenda) bestimmen.<sup>[49]</sup> Bei dieser Methode erfolgt eine schrittweise Analyse des

Desorptionszweiges der Adsorptionsisothermen, wobei folgende Annahmen gemacht werden:

- a) Der Desorptionszweig verkörpert das Gleichgewicht der Kapillarkondensation. Der Radius für den Meniskus wird dann durch die Kelvin-Gleichung wiedergegeben.<sup>[50]</sup>
- b) Die Poren sind zylindrisch.
- c) Die Porenwände sind mit einer multimolekularen Adsorbatschicht bedeckt, deren Dicke vom relativen Druckgleichgewicht abhängt.

Abb. 2.9 zeigt die für MCM-41 und die Proben **A** und **B** erhaltenen Verteilungen der Porengrößen.

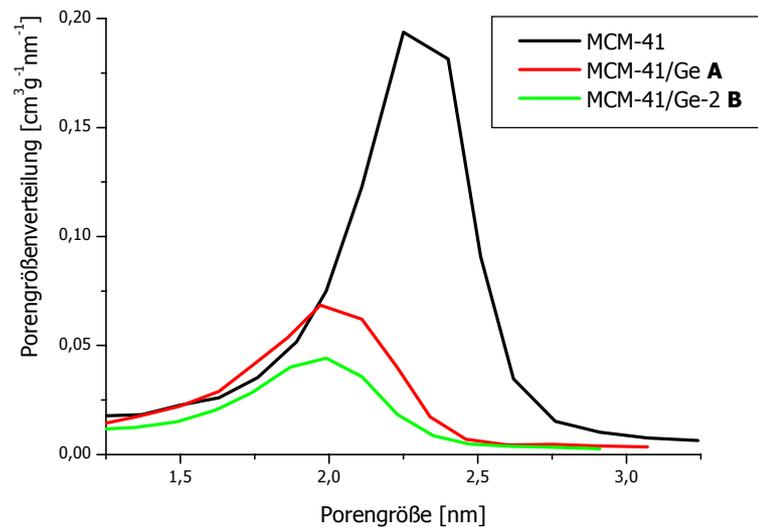


Abb. 2.9: Porengrößenverteilung für MCM-41 und die Proben **A** und **B**.

Durch Bestimmung der Lage der Kurvenmaxima kann der jeweilige durchschnittliche Porendurchmesser abgeschätzt werden. Für das eingesetzte MCM-41 wird der angenommene Durchmesser der Poren (2.3 nm) bestätigt, die Proben **A** und **B** weisen Porendurchmesser der Größe 2.02 und 2.00 nm auf. Die erwartete Abnahme dieses Parameters durch innerhalb der Poren deponiertes Germanium bestätigt sich. Daneben wird eine deutliche Verbreiterung der Porengrößenverteilung für die Proben **A** und **B** beobachtet; dies deutet auf eine ungleichmäßige Verteilung des Germaniums innerhalb der Poren hin.

Von den mit  $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$  **11** gefüllten und calcinierten Proben **C** und **D** werden ebenfalls  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen aufgenommen (Abb. 2.10 a). Wie schon bei den Germanium-haltigen Proben werden auch hier die für mesoporöse Materialien charakteristischen Adsorptionsisothermen beobachtet, die sich mit Hilfe der BET-Methode auswerten lassen (Abb. 2.10 b)

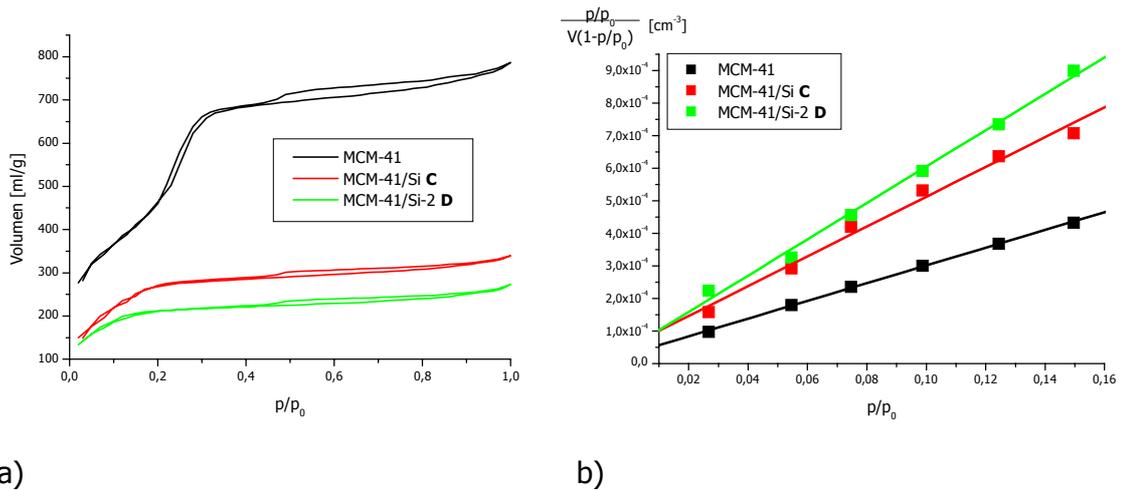


Abb. 2.10: a)  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen für MCM-41 und die Silicium-haltigen Proben **C** und **D**; b) Auswertung nach der BET-Methode.

Die Bestimmung der Oberfläche verläuft analog der für die Proben **A** und **B** vorgestellten Methode (Gleichung 3, Gleichung 4). Für die Oberflächen der Silicium-haltigen Proben **C** und **D** ergeben sich daraus Werte von  $930 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\pm 220 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bzw.  $765 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\pm 495 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Porengrößenverteilung der Proben **C** und **D** ist in Abb. 2.11 wiedergegeben.

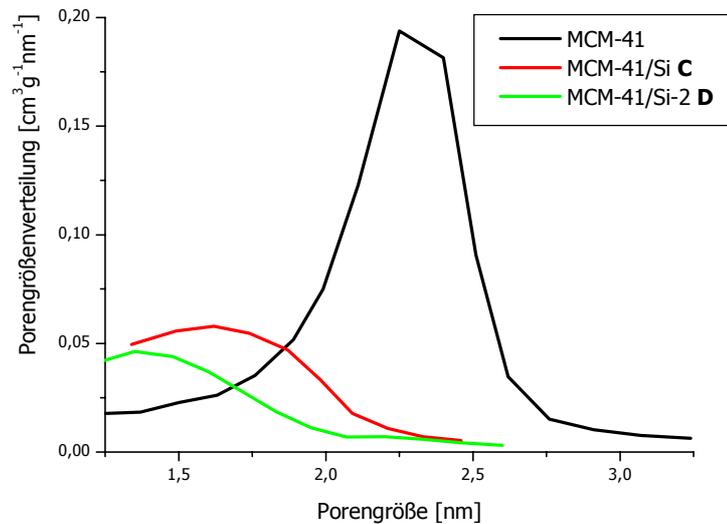


Abb. 2.11: Porengrößenverteilung für MCM-41 und die Proben **C** und **D**.

Wie bereits für die Germanium-haltigen Proben werden auch hier entsprechende Werte für Porendurchmesser und Porenvolumen (Gleichung 5) berechnet. Tabelle 2.4 faßt die aus den Adsorptionsmessungen erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Probe	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]
MCM-41	1565 ± 281	2.30	1.20
MCM-41/Ge <b>A</b>	726 ± 288	2.02	0.49
MCM-41/Ge-2 <b>B</b>	497 ± 148	2.00	0.34
MCM-41/Si <b>C</b>	930 ± 220	1.64	0.52
MCM-41/Si-2 <b>D</b>	765 ± 495	1.43	0.42

Tabelle 2.4: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen für MCM-41 und die Proben **A-D**.

Sowohl bei den Germanium- als auch bei den Silicium-haltigen Proben kann eine deutliche Abnahme der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche belegt werden; parallel dazu wird auch eine Abnahme der Porendurchmesser und -volumina beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, daß eine Belegung der Porenoberfläche

mit Germanium bzw. Silicium stattgefunden hat. Die Abnahme der Porendurchmesser bei den Silicium-haltigen Proben ist dabei größer als bei den entsprechenden Germanium-haltigen Proben. Dies deutet darauf hin, daß bei den Proben **C** und **D** eine stärkere Einlagerung von Silicium in den Hohlräumen von MCM-41 erfolgt ist. Bei den Proben **A** und **B** kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine Abscheidung von Germanium auch an den Poreneingängen erfolgte. Dies hätte zur Folge, daß die Abnahme der zur Adsorption stehenden Porenoberfläche durch eine Verengung der Poreneingänge beobachtet wird, der Porendurchmesser aber eine geringere Reduzierung gegenüber dem Ausgangsmaterial aufweist. Die Verteilung der Porengrößen unterstützt diesen Befund. Die Betrachtung der Porengrößenverteilung zeigt eine zunehmende Verbreiterung, die auf eine ungleichmäßige Füllung der Poren hindeutet. Die Zersetzung ist also auf lokale Bereiche innerhalb der Poren beschränkt und erstreckt sich nicht gleichmäßig über die gesamte Porenoberfläche. Eine genauere Unterscheidung, in wieweit tatsächlich nur der Bereich an den Poreneingängen oder aber die gesamte Oberfläche der Hohlräume mit Germanium und Silicium belegt ist, kann abschließend durch Adsorptionsmessungen nicht geklärt werden.

### **2.3.2.3 XRD-Analytik**

Zur Gewinnung von Informationen über die Struktur des in den Poren abgeschiedenen Materials wird eine pulverdiffraktometrische Untersuchung (XRD) der hier dargestellten Systeme vorgenommen. Dabei erfolgt zunächst eine Vermessung des Ausgangsmaterials, um mögliche strukturelle Veränderungen des Gerüsts feststellen zu können. *Abb. 2.12* zeigt die XRD-Spektren von MCM-41 sowie der Proben **A-D**, wobei zunächst nur der Bereich für den Streuwinkel  $2\theta$  von 0 bis  $8^\circ$ , der sogenannte Kleinwinkelbereich, angegeben ist. In diesem Bereich liegen hauptsächlich Reflexionen für das MCM-41-Gerüst.

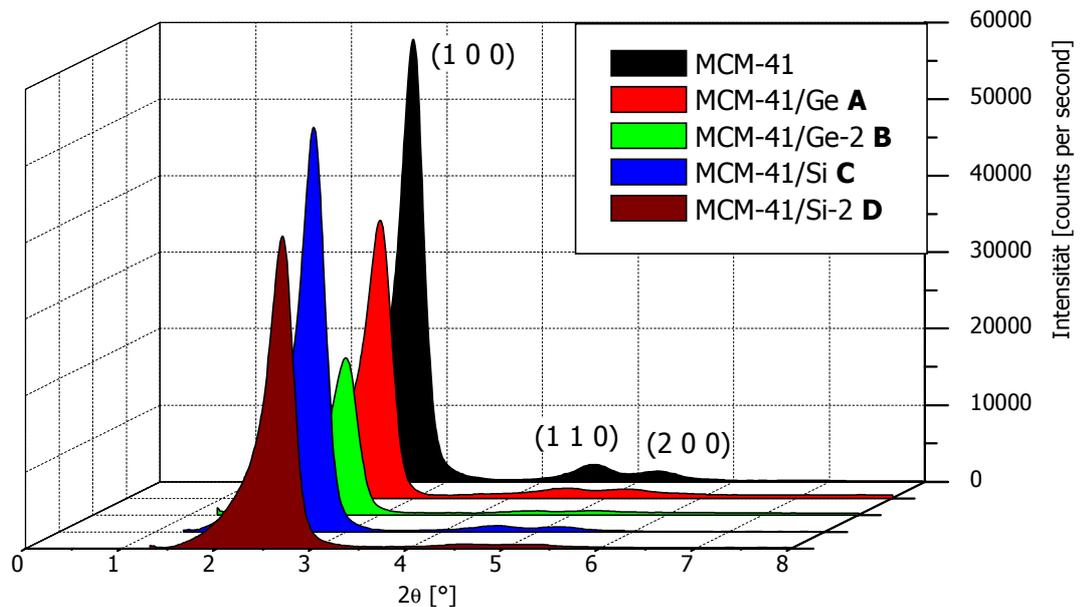


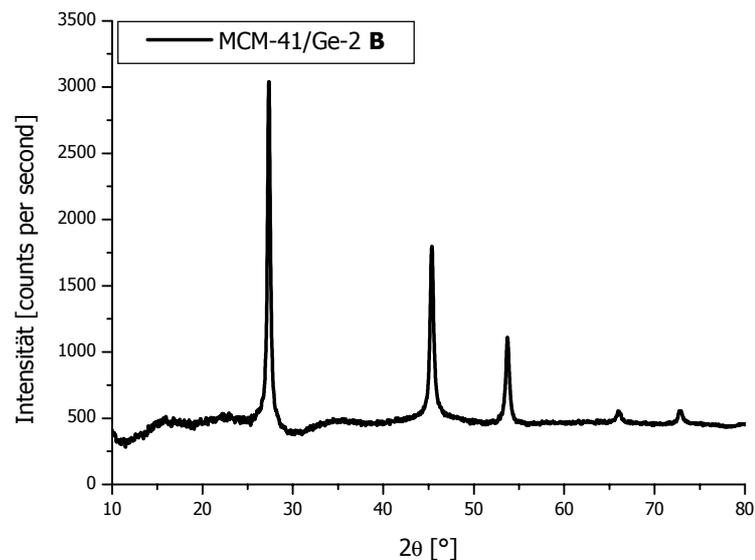
Abb. 2.12: XRD-Spektren von MCM-41 sowie der Proben **A-D** mit Zuordnung der Indices.

Für MCM-41 lassen sich im XRD-Spektrum drei Signale bei Werten für  $2\theta$  von 2.65, 4.54 und 5.22° beobachten. Die gemessenen Reflexe können den Indizes (100), (110) und (200) zugeordnet werden und sind charakteristisch für die bei MCM-41 vorliegende hexagonale Struktur.<sup>[51]</sup> Für die Proben **A-D** werden diese Reflexe ebenfalls beobachtet, wenn auch mit zum Teil stark verringerter Intensität. Das Auftreten dieser für MCM-41 charakteristischen Reflexe bei den untersuchten Systemen **A-D** läßt darauf schließen, daß im Zuge der Beladung und Calcinierung von MCM-41 mit Germanium bzw. Silicium keine Veränderung in der Struktur des Gerüstmaterials eingetreten ist. Dies unterstreicht die thermische Stabilität des eingesetzten mesoporösen Materials, das damit zur Darstellung von Halbleiterpartikeln der Elemente Germanium und Silicium im thermischen MOCVD-Prozeß besonders geeignet ist.

Die gemessene Intensität der Reflexsignale ist für MCM-41 am größten und nimmt bei zunehmender Beladung der Proben mit Germanium (**A** und **B**) bzw. Silicium (**C** und **D**) stetig ab. Die Verringerung der Reflexintensität ist auf die Abscheidung von Germanium und Silicium an den Innenseiten der Poren zurückzuführen, die zu einer Verminderung des Kontrastes bei der Streuung führt. Die für die Füllung von Poren charakteristische Intensitätsabnahme wurde bereits bei der Darstellung von GaN-

Partikeln in MCM-41 sowie bei Untersuchungen zur Adsorption organischer Moleküle in den Poren des Materials nachgewiesen.<sup>[27][52]</sup> Dies bestätigt den bereits durch Adsorptionsmessungen erhaltenen Befund, daß eine Einlagerung von Germanium und Silicium in den Hohlräumen von MCM-41 erfolgt ist.

Durch Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bei Werten für  $2\theta$  von 10 bis  $90^\circ$  lassen sich Informationen über mögliche kristalline Bestandteile neben dem Gerüstsystem von MCM-41 gewinnen. Dabei sind möglichst große Unterschiede der Gerüstbestandteile sowie der in den Poren abgeschiedenen Materialien zum Nachweis nötig. Aus diesem Grund wurden nur die Germanium-haltigen Proben **A** und **B** vermessen. Bei Probe **A** zeigen sich keine Reflexe, die Rückschlüsse auf das abgeschiedene Material zulassen. Dagegen können bei Probe **B** Reflexe in diesem Winkelbereich beobachtet werden, die in *Abb. 2.13* wiedergegeben sind.



*Abb. 2.13: XRD-Spektrum von MCM-41/Ge-2 B.*

Die gefundenen Reflexe liegen bei Werten von 27.3, 45.4, 53.7, 66.1 und  $72.8^\circ$  für  $2\theta$ . Die Intensitätsverteilung sowie die Lage der Reflexe ist charakteristisch für kubisches Germanium.<sup>[53]</sup> *Tabelle 2.5* gibt einen Überblick über die gefundenen Reflexe von Germanium sowie die jeweilige Zuordnung gemäß der Miller'schen Indices.

Reflex	2 $\theta$	Intensität [%]	h k l	d [nm] <sup>[54]</sup>
<b>1</b>	27.3	100	1 1 1	0.33
<b>2</b>	45.4	59	2 2 0	0.20
<b>3</b>	53.7	37	3 1 1	0.17
<b>4</b>	66.1	18	4 0 0	0.14
<b>5</b>	72.8	18	3 3 1	0.13

*Tabelle 2.5: Parameter der Pulverlinien von kubischem Germanium in MCM-41.*

Damit ist es gelungen, durch Thermolyse von Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** abgeschiedene Germaniumpartikel direkt nachzuweisen. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse stimmen mit denen von Leon et al. für Germaniumfilamente in MCM-41 überein, die ebenfalls kubisches Germanium erhalten haben.<sup>[32]</sup> Der Nachweis gelingt dabei nur bei Probe **B**, da hier die Ausdehnung der Germaniumpartikel am größten ist (siehe BET, 2.3.2.2.). Kleinere Partikel, wie sie bei Probe **A** zu erwarten sind, führen im Allgemeinen zu einer starken Verbreiterung der Reflexsignale, was zu einer schlechten Detektierbarkeit führt.<sup>[26]</sup>

#### **2.3.2.4 Festkörper-<sup>29</sup>Si-(CPMAS)-NMR-Untersuchungen**

Die NMR-Spektroskopie ist eine hervorragend geeignete Methode, um lokale Änderungen der chemischen Umgebung im Bereich der Porenwände mesoporöser Gerüstmaterialien feststellen zu können.<sup>[55]</sup> Die Untersuchung der in MCM-41 vorhandenen Siliciumspezies erfolgt hier mittels Festkörper-<sup>29</sup>Si-(CPMAS)-NMR-Spektroskopie (Cross Polarization Magic Angle Spinning).<sup>[56]</sup>

Um die bei Befüllung der Poren auftretenden Veränderungen besser protokollieren zu können, wird auch bei dieser Untersuchungsmethode zunächst ein Spektrum des eingesetzten Materials aufgenommen. *Abb. 2.14* zeigt das erhaltene Festkörper-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von MCM-41.

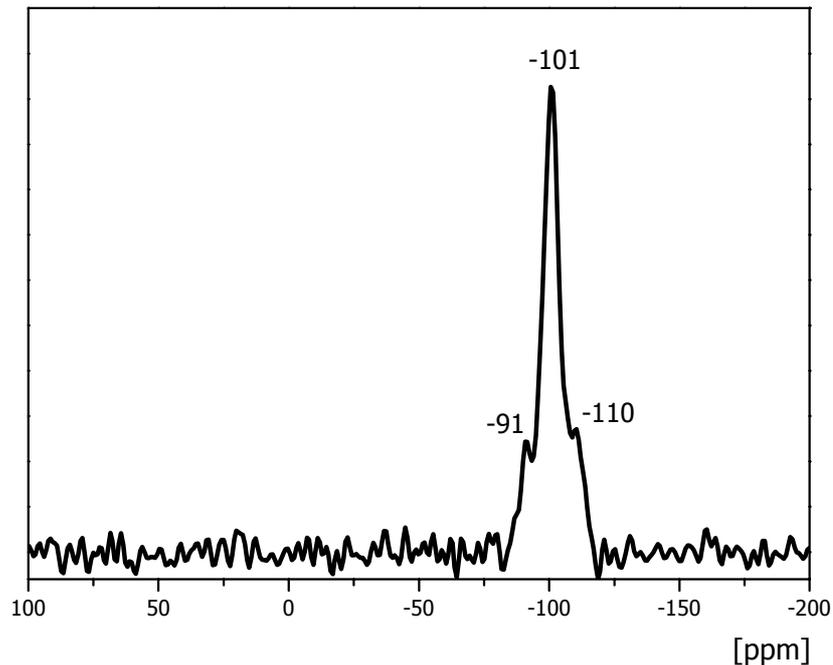
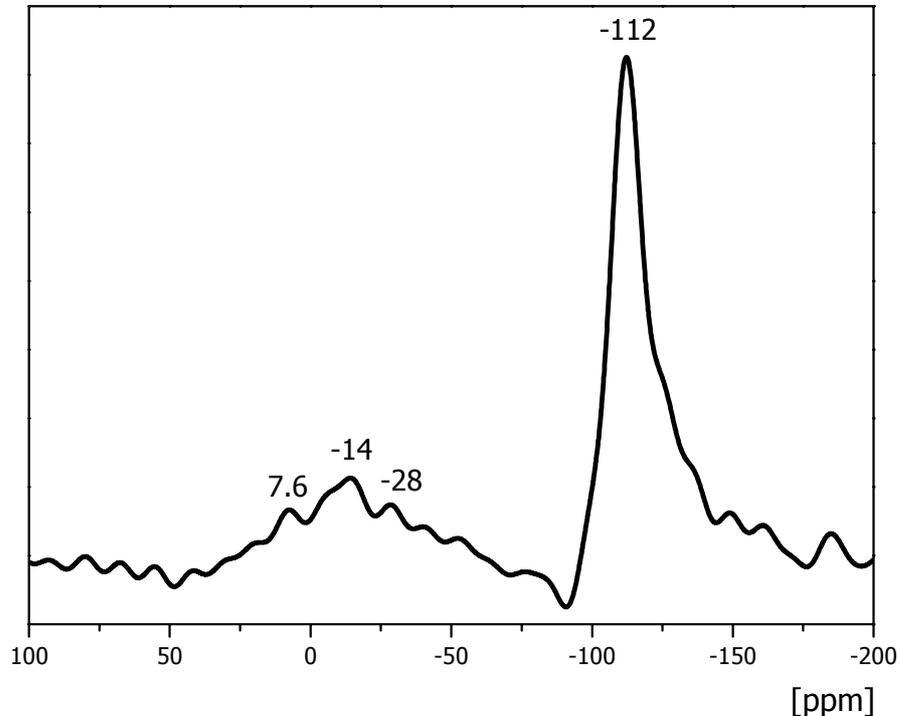


Abb. 2.14: Festkörper-<sup>29</sup>Si-(CPMAS)-NMR-Spektrum von MCM-41.

Im Festkörper-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von MCM-41 werden drei Signale bei -91, -101 und -110 ppm beobachtet. Diese können in Übereinstimmung mit der Literatur Siliciumspezies des Typs Q<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), Q<sub>3</sub> (SiO<sub>3</sub>(OH)) sowie Q<sub>4</sub> (SiO<sub>4</sub>) zugeordnet werden.<sup>[57]</sup>

Bei der Untersuchung der mit Silicium bzw. Germanium gefüllten Proben **A-D** sind Restriktionen bezüglich der Analyse mittels NMR-Spektroskopie zu beachten. Die Untersuchung der Proben **A** und **B** erscheint wenig sinnvoll, da gebildete Germaniumpartikel mit dieser Methode nicht direkt nachgewiesen werden können. Im Falle der Silicium-haltigen Proben **C** und **D** konnte nur von letzterer Probe ein verwertbares Spektrum erhalten werden. Bei Probe **C** ist der Anteil an Siliciumspezies, die aus der Thermolyse des Disilans stammen, im Vergleich zu den Siliciumspezies aus dem Gerüst zu gering, um eine ausreichende Detektierbarkeit zu gewährleisten. Unter Berücksichtigung der auftretenden Linienverbreiterungen kommt es so zu nicht erkennbaren Resonanzsignalen für die hier nachzuweisenden Siliciumpartikel. Durch die zweimalige Beladung und Calcinierung mit Disilan **11** bei Probe **D** erscheint ein

Nachweis der sich in den Poren bildenden Siliciumpartikel eher möglich. *Abb. 2.15* zeigt das Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Probe **D**.



*Abb. 2.15: Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -(CPMAS)-NMR-Spektrum von MCM-41/Si-2 **D**.*

Im Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Probe **D** werden insgesamt vier Resonanzsignale detektiert. Bei 7.6, -14 und -28 ppm werden drei verbreiterte Signale geringerer Intensität und bei -112 ppm ein relativ scharfes Signal mit hoher Intensität beobachtet; letzteres kann der Siliciumspezies  $\text{Q}_4$  im MCM-41-Gerüst zugeordnet werden. Das Verschwinden der Resonanzen für die  $\text{Q}_2$ - und  $\text{Q}_3$ -Siliciumspezies, die im NMR-Spektrum des eingesetzten Materials beobachtet wurden (*Abb. 2.14*), ist auf Verknüpfungsreaktionen des Disilans mit der Porenoberfläche von MCM-41 zurückzuführen.<sup>[30]</sup> Durch Erhitzen der Proben und die damit verbundene Verknüpfung von Si-OH-Gruppen an der Porenoberfläche mit  $\text{Si}_2\text{H}_5$ -Gruppen des eingesetzten Precursors nimmt der Anteil an  $\text{Q}_2$ - und  $\text{Q}_3$ -Spezies ab. Der Grad dieser Intensitätsverschiebung ist dabei abhängig von den Bedingungen bei der Calcinierung, das heißt, Calcinierungs-Temperatur und -Dauer üben einen wesentlichen Einfluß auf die Kondensation aus. Bei den im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Temperaturen von 550°C kommt es zu einer nahezu vollständigen Reaktion aller an

der Porenoberfläche vorhandenen Si-OH-Einheiten, die durch das Fehlen entsprechender Resonanzen für Q<sub>2</sub>- und Q<sub>3</sub>-Spezies im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der calcinierten Probe **D** belegt wird.

Das Auftreten von Resonanzsignalen bei 7.6 bis -28 ppm deutet auf Si-H-haltige Spezies an den Porenoberflächen hin. Dies ist ein weiterer Beleg für das Vorhandensein von Disilanyleinheiten, die aus dem eingesetzten Precursor **11** stammen und mit den an der Porenoberfläche befindlichen Si-OH-Einheiten verknüpft wurden. Untersuchungen an Disilanyl-funktionalisierten Zeolith-Y-Oberflächen zeigen ebenfalls Si-Resonanzsignale im Bereich von 10 bis -20 ppm, die den Siliciumatomen der Disilanyl-Einheiten zugeordnet wurden.<sup>[58]</sup> Ein direkter Nachweis von Siliciumpartikeln gelingt nicht, da in dem für kompaktes Silicium charakteristischen Bereich um -80 ppm kein Resonanzsignal detektiert werden kann. Dies kann aus der zu geringen Konzentration von Siliciumpartikeln im Verhältnis zum Gerüstmaterial resultieren, die die Nachweisbarkeitsgrenze bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie unterschreitet.

### **2.3.2.5 UV/VIS-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie**

Da Änderungen der optischen Eigenschaften von Nanopartikeln im Mittelpunkt des Interesses stehen, werden die dargestellten MCM-41-Systeme UV/VIS-spektroskopisch untersucht. *Abb. 2.16* zeigt die UV/VIS-Spektren von MCM-41 sowie der Proben **A-D**. MCM-41 zeigt keine nennenswerte Absorption in dem untersuchten Wellenlängenbereich. Für die Proben **A-D** kann dagegen eine deutliche Absorption beobachtet werden. Die Germanium-haltigen Proben **A** und **B** zeigen breite Absorptionsbanden mit lokalen Maxima bei 510 und ungefähr 300 nm (2.4 bzw. 4.13 eV). Die Absorptionskanten liegen bei ungefähr 600 und 330 nm (2.07 und 3.75 eV).<sup>[59]</sup> Bei der zweifach behandelten Probe **B** wird eine starke Zunahme der Absorption im Bereich von 900 bis 400 nm gefunden.

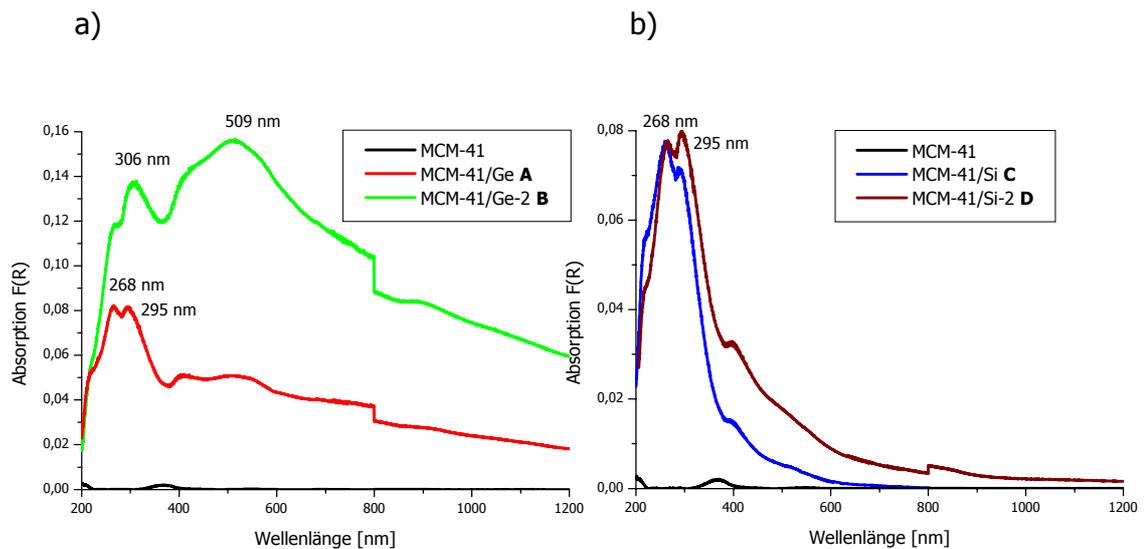


Abb. 2.16: UV/VIS-Spektrum von MCM-41 vor sowie nach Germanium- und Silicium-Abscheidung (a) und b)).<sup>[60]</sup>

Die Maxima für die mit Silicium gefüllten Systeme **C** und **D** liegen bei 295 und 268 nm (4.20 bzw. 4.63 eV). Die Werte für die Absorptionskanten betragen bei diesen Proben 320 (3.87 eV, **C**) bzw. 340 nm (3.65 eV, **D**).

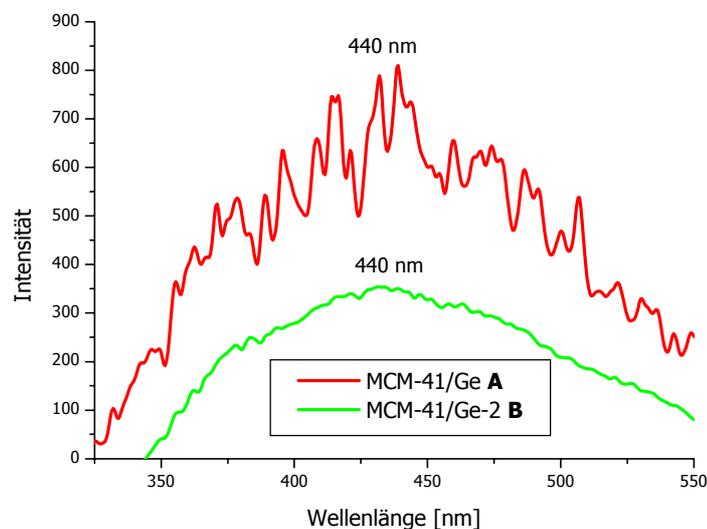
In dem Wellenlängenbereich von 1000 bis 500 nm ist sowohl die Eigenabsorption als auch die Differenz zwischen doppelt und einfach beladenen Proben bei den Germanium-Systemen (**A-B**) größer als bei den Silicium-haltigen Proben (**C-D**). Ein Grund für diese Beobachtung ist die gegenüber Silicium deutlich kleinere Bandlücke bei Germanium (0.66 eV (Ge), 1.12 eV (Si), Werte für kompaktes Material).<sup>[61]</sup>

Insgesamt sind die Absorptionskanten der in MCM-41 abgeschiedenen Germanium- und Siliciumsysteme gegenüber dem Bulkmaterial zu kürzeren Wellenlängen (größerer Energie) verschoben. Bei einer gleichartigen Größenverteilung entsprechender Ge- und Si-Partikel, wie sie bei der Thermolyse in MCM-41 zu erwarten ist, erscheint die beobachtete Blauverschiebung bei den Absorptionsspektren plausibel.

Die bei den hier untersuchten Proben erhaltenen UV/VIS-Spektren decken sich bezüglich der Form der Absorptionsbanden und der beobachteten Blauverschiebung gegenüber dem kompakten Material mit denen von Germanium- und Siliciumpartikeln in Zeolith Y.<sup>[62]</sup> Wie bei den von Ozin et al. vorgestellten Zeolith Y-Systemen lassen sich die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Absorptionsspektren im Sinne einer Bildung nanodimensionierter Partikel der Elemente Germanium und Silicium deuten.

Um die Lumineszenzeigenschaften der dargestellten Proben zu untersuchen, werden Emissionsspektren aufgenommen. Da alle Proben ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 300 nm (4.13 eV) aufweisen, erfolgt die Anregung bei dieser Wellenlänge. Auf diese Weise sollten alle in den Poren von MCM-41 enthaltenen Germanium- und Siliciumpartikel angeregt werden können.

Studien an GaAs-Halbleiterpartikeln haben gezeigt, daß die Emissionsspektren dieser Materialien von der Anregungswellenlänge abhängen, da die Bandlücke für den Übergang von der Teilchengröße abhängt.<sup>[25]</sup> Bei gegebener Energie der Photonen können nur die Partikel in den angeregten Zustand überführt werden, bei denen die Bandlücke kleiner als die eingestrahlte Energie ist. Wird die Photonenenergie groß genug gewählt, werden alle Halbleiterpartikel angeregt und die Emissionsspektren sind nahezu unabhängig von der Anregungsenergie. Die bei diesen Untersuchungen gewählte Photonenergie von 4.13 eV erscheint groß genug, um die Mehrzahl der in den Poren von MCM-41 gebildeten Partikel anregen zu können. *Abb. 2.17* zeigt die für die Proben **A** und **B** erhaltenen Lumineszenzspektren.



*Abb. 2.17: Photolumineszenzspektren der Germanium-haltigen Proben **A** und **B** (Anregungswellenlänge 300 nm).*

Die Germanium-haltigen Proben **A** und **B** zeigen ein breites Emissionsspektrum mit einem jeweiligen Intensitätsmaximum bei ungefähr 440 nm (2.82 eV). Der große Wellenlängenbereich in den Emissionsspektren deutet auf eine breite Größenverteilung der erhaltenen Germaniumpartikel hin. Dies Ergebnis korreliert auch mit den

gefundenen breiten Absorptionsbanden in den UV/VIS-Spektren (*Abb. 2.16*) und zeigt, daß das Wachstum der Germaniumpartikel in den Poren von MCM-41 ungleichmäßig und ohne erkennbare Bevorzugung einer Größe abläuft. Eine Rotverschiebung des Intensitätsmaximums für Probe **B**, wie sie für sich vergrößernde Partikel bei mehrfacher Beladung zu erwarten ist, kann nicht beobachtet werden. Sowohl Probe **A** als auch Probe **B** zeigen ein Maximum der Emissionsintensität bei 440 nm. Daraus kann geschlossen werden, daß es im Falle der Germanium-haltigen Proben bei zweifacher Beladung zu keiner Vergrößerung bestehender Partikel kommt, sondern vielmehr neue Partikel gebildet werden, die eine ähnlich breite Größenverteilung aufweisen wie die bereits bestehenden. Auch dies deckt sich mit Befunden aus den UV/VIS-Spektren, die bei **A** und **B** mehrere deckungsgleiche Absorptionsmaxima aufweisen. Beim Übergang von Probe **A** zu **B** kann durch mehrfache Beladung nur eine Vergrößerung der Absorptionsintensität beobachtet werden. Demnach steigt nur die Anzahl der absorbierenden Teilchen, nicht aber die Größe einzelner Partikel.

Die Verschiebung der Signale im Absorptionsspektrum zu kleineren Wellenlängen im Vergleich zu kompaktem Germanium und das Auftreten von Emissionsbanden bei größeren Wellenlängen im Vergleich zur Absorptionswellenlänge zeigt, daß in MCM-41 Germaniumpartikel gebildet wurden, die in der Größenordnung von wenigen nm vorliegen und Quantensize-Effekten unterliegen.

Mit Hilfe von *Gleichung 2* lassen sich aus den Maxima der Emissionsspektren die mittleren Partikelgrößen berechnen. Man erhält dabei durch Einsetzen der Variablen einen Größenbereich von 1.7 bis 2.1 nm für beide Proben. Damit sind die erhaltenen Partikel wie erwartet kleiner als die Poren von MCM-41.

Von den Silicium-haltigen Proben **C** und **D** werden ebenfalls Emissionsspektren aufgenommen (*Abb. 2.18*). Die Proben **C** und **D** zeigen ebenfalls ein breites Emissionsspektrum, jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Germanium-haltigen Proben **A** und **B**. Anders als bei **A** und **B** kommt es bei **C** und **D** beim Übergang von einfacher zu zweifacher Behandlung der Proben zu einer Rotverschiebung des Intensitätsmaximums in den Emissionsspektren von 390 nm (3.18 eV, **C**) zu 470 nm (2.64 eV, **D**). Dies ist eine deutliche Rotverschiebung um 80 nm, die auf eine Vergrößerung der Partikel durch die wiederholte Beladung zurückzuführen ist.

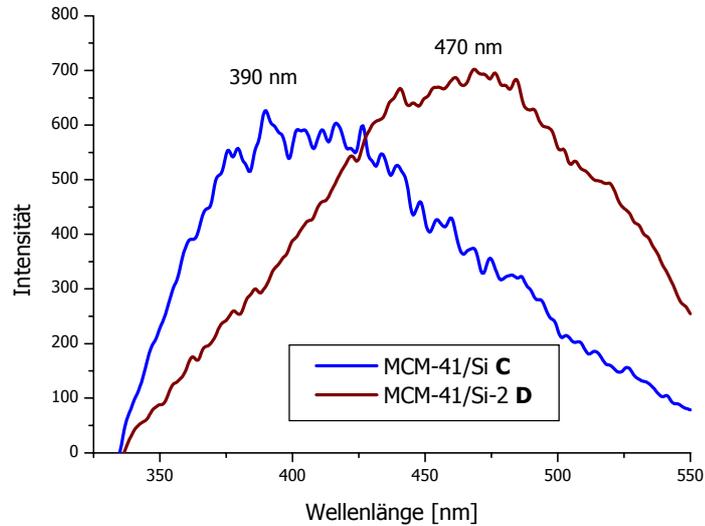


Abb. 2.18: Photolumineszenzspektren der Silicium-haltigen Proben **C** und **D** (Anregungswellenlänge 300 nm).

Mit Hilfe von Gleichung 2 werden auch hier die Größen der Partikel berechnet. Man erhält dabei für Probe **C** eine durchschnittliche Partikelgröße von ungefähr 1.15 nm und bei Probe **D** von 1.34 nm. Dies entspricht der Hälfte der in dem eingesetzten MCM-41 enthaltenen Porendurchmesser. Der Größenunterschied von etwa 0.2 nm ist sehr gering, was darauf hindeutet, daß die mehrfache Beladung nicht zu einer reinen Partikelvergrößerung führt, sondern auch die Anzahl gebildeter Partikel erhöht wird; dieses Phänomen konnte bereits bei der Bildung von Germaniumpartikeln beobachtet werden.

### 2.3.3 Fazit

Im Rahmen dieses Kapitels konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Germanium- und Siliciumpartikeln durch Thermolyse von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** bzw.  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** in den Poren von MCM-41 gut realisierbar ist. Durchgeführte Adsorptionsmessungen an den beladenen Materialien zeigen eine Abnahme der materialtypischen Größenparameter wie Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser. Hiermit läßt sich die

Thermolyse der Precursor in den Poren eindeutig belegen. Durch EDX-Analyse, Pulverdiffraktometrie und NMR-Spektroskopie konnten die in den Poren abgeschiedenen Elemente direkt nachgewiesen und charakterisiert werden; es handelt sich dabei um elementares Germanium und Silicium. Die Untersuchung der hergestellten Materialien bezüglich ihrer optischen Eigenschaften wie Absorption bzw. Emission hat gezeigt, daß die Abscheidung von Germanium und Silicium in Form von Partikeln erfolgt, die Quantensize-Effekten unterliegen und eine Größenordnung von 1.2-2.1 nm aufweisen (Abb. 2.19).

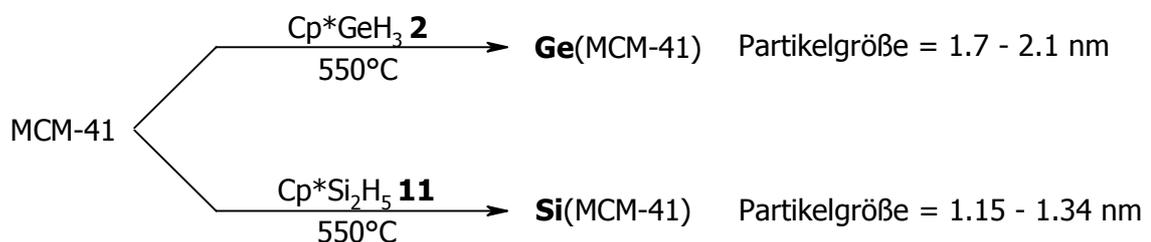


Abb. 2.19: Bildung von Germanium- und Siliciumpartikeln in MCM-41.

Die Beschränkung der Partikelgröße ist auf den größendirektierenden Einfluß des mesoporösen Materials zurückzuführen. Dabei hat sich gezeigt, daß eine mehrfache Befüllung und Calciniierung von MCM-41 zur Vergrößerung der Metallpartikel wenig sinnvoll erscheint. Die Nachteile der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes in den Proben werden durch eine entsprechend große Steigerung der Metallpartikelgröße nicht ausgeglichen.

Der erfolgreiche Einsatz von MCM-41 zur Darstellung von Halbleiterpartikeln bestätigt das Konzept, Materialien mit vorgegebenen Porendimensionen als räumlich begrenzende Matrizen einzusetzen. Die im Rahmen der Untersuchungen verdeutlichte thermische Stabilität von MCM-41 unterstreicht die Bedeutung dieses Materials für die Anwendung in Hochtemperaturprozessen.

Der Einsatz cyclopentadienylsubstituierter Precursor im CVD-Prozeß hat sich auch bei der Darstellung von Halbleiterpartikeln der Elemente Germanium und Silicium bewährt. Mit  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** und  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** stehen zwei universell einsetzbare Precursor zur Verfügung, die neben der Darstellung von reinen Elementschichten auch als Quellen für nanodimensionierte Partikel gut geeignet sind.

## **2.4 Experimenteller Teil**

### **Arbeitstechnik:**

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon bzw. nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt; Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

### **Instrumentelle Analytik:**

<sup>1</sup> H-NMR:	Bruker Avance DX 500 (500.132 MHz) Referenz: C <sub>6</sub> HD <sub>5</sub> δ = 7.15 ppm;
<sup>29</sup> Si-Festkörper-NMR-Spektren:	Bruker MSL 200 (39.759 MHz) MAS-Frequenz bei MCM-41: 2.6 KHz MAS-Frequenz bei MCM-41/Si-2 <b>D</b> : 700 Hz Referenz: TMAS (Zeosil), externe Kalibrierung
IR-Spektren:	Bruker Vector 22
UV/VIS-Spektren:	Perkin Elmer Lambda 40, Verreibung mit BaSO <sub>4</sub>
Photolumineszenzspektren:	Perkin-Elmer Lumineszenz-Spektrometer LS 50 B, gemessen in THF-Suspension, Meßtemperatur 290K, Software Perkin-Elmer Revision 2.00.
Elektronenmikroskop:	Philips XL 30 ESEM mit integrierter EDAX-Einheit 30 kV Elektronenstrahl 10 mm Arbeitsabstand 5 Minuten Meßzeit
Adsorptionsisothermen:	Quantachrome Autosorb 1

XRD-Messungen: Stoe Stadi P  
Cu-K-Alpha1-Strahlung  
PSD-Detektor mit 7° Erfassungswinkel

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

Cp\*GeH<sub>3</sub> **2** (siehe **Kapitel 1**), Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11**<sup>[36]</sup>

Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

#### **2.4.1 Allgemeines Verfahren zur Thermolyse in MCM-41**

##### **Befüllung von MCM-41 mit Cp\*GeH<sub>3</sub> 2 bzw. Cp\*SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> 11:**

Zur Füllung der Poren von MCM-41 mit Precursor wird das Verfahren der Vakuumfiltration angewendet. Dazu wird in einem typischen Experiment calciniertes MCM-41 mit Precursor (**2** oder **11**) überschichtet. Durch Evakuierung des Probengefäßes wird die Luft aus den Poren entfernt und durch den Precursor ersetzt. Um eine vollständige Diffusion der Precursor in die Poren zu gewährleisten, verbleibt das Reaktionsgefäß für einen Zeitraum von zwanzig Minuten im evakuierten Zustand. Im Argongegenstrom wird überschüssiger Precursor mit einer Spritze entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen, um an der äußeren Oberfläche anhaftenden Precursor zu entfernen. Um die Herauslösung von Precursor durch das Lösungsmittel zu vermeiden, wird dieses zügig mit einer Spritze entfernt. Man trocknet das Material im Argongegenstrom.

Zur Calcinierung der so gefüllten MCM-41-Proben wird das Material in ein Porzellanschiffchen überführt und im Argongegenstrom in einem auf 550°C vorgeheizten Röhrenofen plaziert. Man thermolysiert die Precursor über einen Zeitraum von 30 Minuten und läßt die erhaltenen Proben **A** und **C** im Argonstrom abkühlen. Die

Darstellung der Proben **B** und **D** erfolgt analog durch Wiederholung der beschriebenen Prozedur bereits behandelter Proben.

Außerhalb der Heizzone des Röhrenofens kondensieren flüchtige Bestandteile, die beispielsweise bei den Germanium-haltigen Proben laut NMR-spektroskopischer Kontrolle neben nicht pyrolysiertem Precursor **2** zu 95% Cp\*H enthalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d, 3H, allyl- $\text{CH}_3$ ); 1.77 (br s, 15H, Cp\*- $\text{CH}_3$ ); 1.72, 1.78 (2s, 2 x 6H, vinyl- $\text{CH}_3$ ); 2.41 (q, 1H, allyl- $\text{H}$ ); 3.78 (s, 3H, Ge $\text{H}_3$ ).

## **2.5 Literatur und Anmerkungen**

- [1] R. Scharf, *Physik – Themen, Bedeutung und Perspektiven physikalischer Forschung: Denkschrift zum Jahr der Physik*, Hrsg.: Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V., Bad Honnef, **2000**.
- [2] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München Wien, **1999**.
- [3] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 108, 1159.
- [4] H. Weller, *Angew. Chem.* **1996**, 105, 43.
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [7] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [8] J. Aguado, D. P. Serrano, M. D. Romero, J. M. Escola, *Chem. Commun.* **1996**, 725.
- [9] A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.* **1996**, 159, 375.
- [10] A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *Chem. Commun.* **1994**, 147.

- [11] M. Morey, A. Davidson, G. Stucky, *Microporous Mater.* **1996**, 6, 99.
- [12] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.* **1996**, 651.
- [13] K. M. Reddy, I. Moudrkovski, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1994**, 1050.
- [14] K. J. Chao, C. N. Wu, H. Chang, L. J. Lee, S. Hu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6341.
- [15] A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, B. Echchahed, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1716.
- [16] A. Jentys, N. H. Pham, H. Vinek, M. Englisch, J. A. Lercher, *Microporous Mater.* **1996**, 6, 13.
- [17] T. K. Das, K. Chaudhari, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Chem. Commun.* **1995**, 2495.
- [18] U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schäth, *Chem. Commun.* **1995**, 2283.
- [19] S. Krijnen, H. C. L. Abbenhuis, R. W. J. M. Hanssen, J. H. C. van Hooff, R. A. van Santen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 374.
- [20] M. B. D'Amore, S. Schwarz, *Chem. Commun.* **1999**, 121.
- [21] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sanker, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159.
- [22] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950.
- [23] R. Ryoo, C. H. Ko, J. M. Kim, R. Howe, *Catal. Lett.* **1996**, 37, 29.
- [24] U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schüth, *Chem. Commun.* **1995**, 2283.
- [25] V. I. Srdanov, I. Alxneit, G. D. Stucky, C. M. Reaves, S. P. DenBaars, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3341.
- [26] J. R. Agger, M. W. Anderson, M. E. Pemble, O. Terasaki, Y. Nozue, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3345.
- [27] H. Winkler, A. Birkner, V. Hagen, I. Wolf, R. Schmechel, H. von Seggern, R. A. Fischer, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1444.
- [28] E. Chomski, Ö. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, G. A. Ozin, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 8.
- [29] C. L. Bowes, A. Malek, G. A. Ozin, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 97.
- [30] Ö. Dag, G. A. Ozin, H. Yang, C. Reber, G. Bussière, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 474.
- [31] Ö. Dag, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 147.
- [32] R. Leon, D. Margolese, G. Stucky, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, R2285.

- [33] J. D. Holmes, N. R. B. Coleman, N. O'Sullivan, K. M. Ryan, T. A. Crowley, M. A. Morris, T. R. Spalding, D. C. Steytler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7010.
- [34] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 377.
- [35] K. Dittmar, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1997**.
- [36] A. Klipp, S. H. A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 20.
- [37] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **1999**, 2235.
- [38] Die in der Spektroskopie üblichen Angaben für die Energie in eV werden über folgende Beziehung in Wellenlängen in nm umgerechnet:

$$\lambda = \frac{1}{x[\text{eV}] \cdot 8.065 \cdot 10^{-4} [\text{nm}^{-1}\text{eV}^{-1}]}$$

- [39] Bei Germanium wird zwischen leichten und schweren Löchern ( $m_{lh}$  und  $m_{hh}$ ) sowie transversaler und longitudinaler effektiven Elektronenmasse ( $m_{eL}$  und  $m_{eT}$ ) unterschieden. Daraus ergeben sich zwei Werte für die effektive Masse:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{eL}m_0} + \frac{1}{m_{lh}m_0} = \frac{1}{1.64 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} + \frac{1}{0.04 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} = 2.81 \cdot 10^{31}\text{kg}^{-1}$$

und

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{eT}m_0} + \frac{1}{m_{hh}m_0} = \frac{1}{0.08 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} + \frac{1}{0.28 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} = 1.76 \cdot 10^{31}\text{kg}^{-1}$$

Die Werte für  $m_e$  und  $m_h$  bei Silicium betragen 0.98 und 0.16. Daraus folgt für  $1/\mu$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} = \frac{1}{0.98 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} + \frac{1}{0.16 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} = 7.98 \cdot 10^{30}\text{kg}^{-1}$$

R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, **1985**.

- [40] A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr., S. A. Verissimo, *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, *59*, 649.
- [41] A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 398.
- [42] Der Meßfehler beträgt laut Herstellerangaben ungefähr 3%.

- [43] Experimentell gefundene Schwankungsbreiten von bis zu 10% sind bei EDX-Messungen durchaus üblich. Sie beruhen auf der integrativen Auswertung der Signalintensitäten, bei der einem Element zugehörige Signale nicht stets exakt separiert untersucht werden können.
- [44] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [45] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169.
- [46] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**.
- [47] J. Rouquerol, D. Avnier, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
- [48] K. Unger, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 331.
- [49] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [50] Kelvin-Gleichung:  $r_k = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)}$  mit  $r_k$  = Kelvin-Radius,  $\sigma$  = Oberflächenspannung des flüssigen Adsorbates,  $V_m$  = Molvolumen des flüssiges Gases.
- [51] M. Lindén, S. Schacht, F. Schüth, A. Steel, K. K. Unger, *J. Porous Mater.* **1998**, *6*, 177.
- [52] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375.
- [53] H. Nitka, *Phys. Z.* **1937**, *38*, 896.
- [54] Die Berechnung der Netzebenenabstände erfolgt über die Bragg'sche Beziehung:
- $$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$
- mit  $\Theta$  = Winkel des gebeugten Strahles,  $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $d$  = Netzebenenabstand.
- Bergmann/Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 – Festkörper* (Hrsg.: W. Raith), Walter de Gruyter, Berlin – New York, **1992**.
- [55] J. Klinowski, C.-F. Cheng, Z. Luan, M. D. Alba, H. He, W. Zhou, R. Mokaya, *Synthesis, Characterization and Formation Mechanism of the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41*, in: *Taylor-made Silicon-Oxygen Compounds – From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. P. J. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig – Wiesbaden, **1996**, 233.

- [56] Anders als in Lösung kommt es bei Festkörpern zu einer schwachen Wechselwirkung der Kernspins, die zu einer Verbreiterung der Signale in den Festkörper-NMR-Spektren führt. Um eine Bandenverbreiterung einzuschränken, werden die Proben mit hoher Frequenz im Winkel  $\phi = 54^{\circ}44'$  zum externen Feld  $B_0$  rotiert (Magic Angle Spinning, MAS). Um die relativ geringen Intensitäten einzelner Signale zu verstärken, wird häufig die  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kreuzpolarisation (Cross-Polarization, CP) angewendet, die auf einem Polarisationstransfer von eventuell in der Probe enthaltenen  $^1\text{H}$ -Kernen auf die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne beruht. Dies können  $^1\text{H}$ -Kerne aus Si-OH-Gruppen des Gerüsts, aber auch Protonen organischer Moleküle im Inneren des Gerüsts sein.
- G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Chichester – New York – Brisbane – Toronto – Singapore, **1987**.
- [57] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [58] Y. Ba, J. He, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8387.
- [59] Absorptionskanten sind charakteristisch für Halbleiter und zeichnen sich durch einen steilen Anstieg der Absorption mit großem Absorptionskoeffizienten aus. Bei niedrigeren Energien sind Halbleiter durchsichtig, weil sich innerhalb der Energielücke keine Zustände befinden.
- Bergmann/Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 – Festkörper* (Hrsg.: W. Raith), Walter de Gruyter, Berlin – New York, **1992**.
- [60] Der Sprung der Absorptionsbanden bei 800 nm ist meßtechnisch bedingt.
- [61] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, **1985**.
- [62] Ö. Dag, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 72.

## **Kapitel 3: Disiloxane als potentielle Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von SiO<sub>x</sub>:H-Schichten**

### **3.1 Einleitung**

Silicium ist in der modernen Halbleitertechnik das Basismaterial zur Herstellung elektronischer Bauelemente. Eine Ausnahme stellen bislang optoelektronische Anwendungen dar, weil die Lumineszenz von einkristallinem Silicium nicht im sichtbaren Bereich liegt.<sup>[1]</sup> Die Beobachtung einer roten bis grünen Photolumineszenz von nanoporösem Silicium, die bereits bei 20°C mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden kann und für eine langsame Abklingzeit spricht, führte seit 1990 zu verstärkten wissenschaftlichen Aktivitäten auf diesem Gebiet.<sup>[2][3]</sup> Die in Vergessenheit geratenen Untersuchungen über die Struktur und Lumineszenzeigenschaften von Siliciumverbindungen wie z.B. Siloxen wurden daraufhin wieder aufgenommen und resultierten in einer Intensivierung der Erforschung von SiO<sub>x</sub>:H-Systemen.<sup>[4][5]</sup> Neben der Verwendung unterschiedlicher Ätzverfahren gelangen immer stärker CVD-gestützte Verfahren (z.B. Plasma-CVD von SiH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub>) zur Darstellung solcher Systeme in den Vordergrund des Interesses.<sup>[6][7][8][9]</sup> Die so erhaltenen Materialien sind sowohl für die Herstellung elektronischer Bauteile als auch für die Entwicklung von Solarzellen von enormer Bedeutung. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Analogie von SiO<sub>x</sub>:H-Systemen zu Grenzflächen bei Si-SiO<sub>2</sub>-Materialien.<sup>[10][11]</sup>

Durch Verwendung geeigneter Ausgangsverbindungen, die bereits Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, sollte die Präparation von SiO<sub>x</sub>:H-Systemen im CVD-Prozeß möglich sein. Von der Stöchiometrie her erscheint Disiloxan (H<sub>3</sub>SiOSiH<sub>3</sub> **12**) als geeigneter Precursor, um solche Systeme aufzubauen. Die Luftempfindlichkeit sowie der bei der Handhabung von Gasen nötige apparative Aufwand schränken jedoch die Anwendbarkeit dieser Verbindung stark ein. Basierend auf den positiven Erfahrungen mit Pentamethylcyclopentadienyl-Element-Verbindungen im CVD-Prozeß soll ein dem Disiloxan analoges Pentamethylcyclopentadienyldisiloxan synthetisiert werden, um die Thermolyseergebnisse für diese Verbindungen miteinander vergleichen zu können.

## 3.2 Bisheriger Kenntnisstand

### 3.2.1 Poröses Silicium und Siloxene

Seit der Entdeckung der Lumineszenz von anodisch oxidierten Siliciumwafern im Jahre 1990 besteht ein ständig wachsendes wissenschaftliches und technologisches Interesse an lichtemittierenden Siliciumsystemen.<sup>[2][3]</sup> Die bekannteste lumineszierende Siliciumverbindung ist sicherlich das seit mehr als 100 Jahren bekannte Siloxen, ein Schichtpolymer der Subkieselsäure mit der Formel  $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ . Man unterscheidet zwischen dem Wöhler- und dem Kautsky-Siloxen, die beide durch nur geringfügig verschiedene Methoden in einer topochemischen Hydrolysereaktion aus Calciumsilicid hergestellt werden (Abb. 3.1).<sup>[12]</sup>

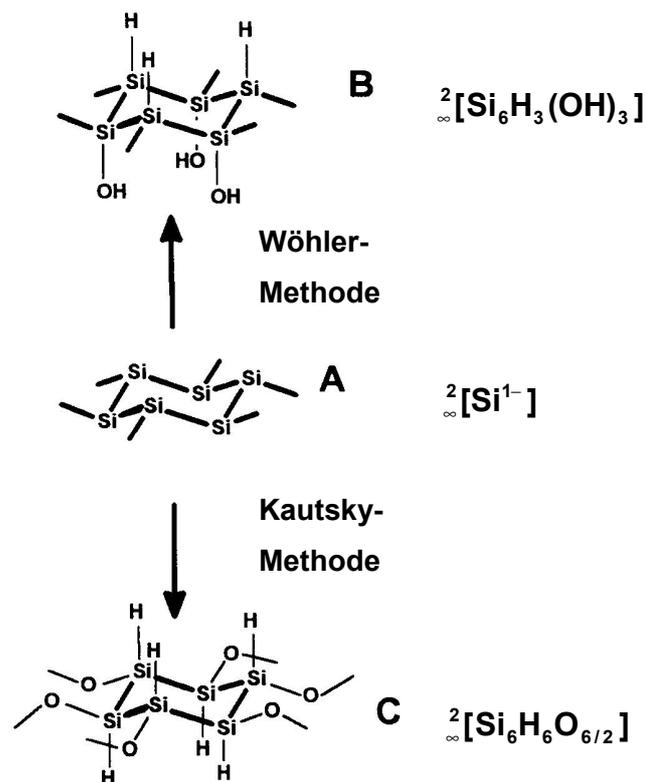


Abb. 3.1: Darstellungsschema für Wöhler-Siloxen **B** und Kautsky-Siloxen **C** aus Calciumsilicid **A**.

Sowohl beim Wöhler- als auch beim Kautsky-Siloxen ist die schichtförmige Anordnung von  $\text{Si}_6$ -Ringen ein charakteristisches Strukturelement; so sind beim Wöhler-Siloxen die Siliciumatome alternierend mit Wasserstoff (oberhalb der Ringebene) und OH-Gruppen (unterhalb der Ringebene) substituiert. Beim Kautsky-Siloxen liegen durch Sauerstoffatome verbundene  $\text{Si}_6$ -Ringe vor, die mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Die Struktur des Wöhlerschen Siloxens konnte im Jahre 1995 durch Hönle et al. aufgeklärt werden und bestätigt das Vorliegen von  $\text{Si}_6$ -Ringen in den Ebenen als zentrales Strukturmotiv (Abb. 3.2).<sup>[13]</sup>

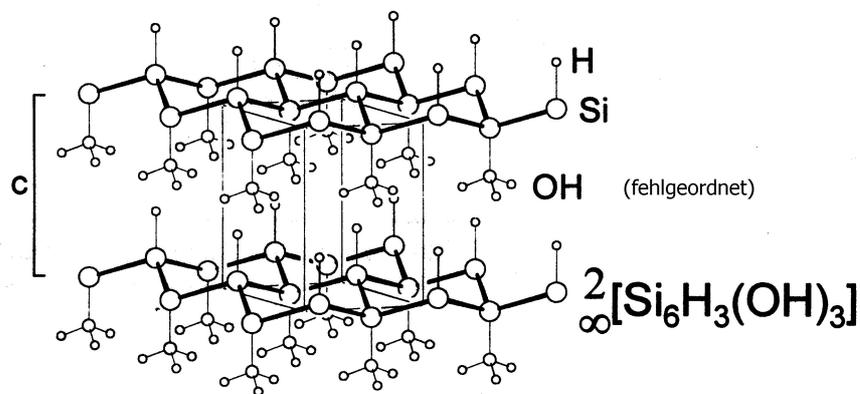


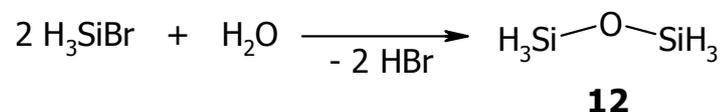
Abb. 3.2: Festkörperstruktur des Wöhler-Siloxens.

Die Beobachtung der Lumineszenz bei den Siloxenen führte zu einer erneuten Diskussion über den Ursprung der Lumineszenz bei porösem Silicium. Die Darstellung dieses Materials erfolgt in der Regel durch anodisches Ätzen von Siliciumwafern in Flußsäure bei geringer Stromdichte.<sup>[14]</sup> Als mögliche Ursachen für die Lumineszenz werden zum einen Rekombinationsvorgänge aus Quantenzuständen im Inneren sogenannter Quantendrähte oder Quantenpunkte (Quantum dots) sowie zum anderen die Anwesenheit siloxenartiger Strukturen an der Oberfläche nanokristalliner Baueinheiten diskutiert.<sup>[15]</sup> Zur Erörterung der bei der Lichterscheinung relevanten Mechanismen ist eine Differenzierung der unterschiedlichen Lumineszenzarten nötig. Im Falle des porösen Siliciums kann neben einer roten auch eine grün-blaue Lumineszenz beobachtet werden; diese beruhen auf unterschiedlichen Mechanismen. Erstere basiert hauptsächlich auf nanodimensionierten Quantenpunkten aus Silicium im

Inneren des Materials.<sup>[15]</sup> Dagegen haben Studien von Veprek et al. gezeigt, daß die grün-blaue Lumineszenz auf Silanolgruppen an der Oberfläche zurückzuführen ist.<sup>[16]</sup> Eine Beteiligung von Quanteneffekten wird hierbei ausgeschlossen. Die Ursachen der unterschiedlichen Arten von Lumineszenz sind noch nicht vollständig geklärt und Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[17][18][19]</sup>

### **3.2.2 Zur Chemie von Disiloxan **12****

Die erstmalige Darstellung und Charakterisierung von Disiloxan (H<sub>3</sub>SiOSiH<sub>3</sub>) **12** erfolgte im Jahre 1917 durch A. Stock. Die klassische Synthese von **12** gelang über die Hydrolyse von Bromsilan; man erhält Disiloxan in Form eines an der Luft nicht selbstentzündlichen Gases. (Abb. 3.3).<sup>[20]</sup>



*Abb. 3.3: Synthese von Disiloxan **12**.*

Erste Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit von **12** durch A. Stock zeigten, daß bis zu Temperaturen von 400°C keine Zersetzung von **12** eintritt. Weiterführende Thermolyseexperimente mit **12** im CVD-Prozeß wurden nicht durchgeführt. Erst im Jahre 1999 kam es zur Untersuchung der IR-Laser induzierten Zersetzung von Disiloxan durch J. Pola et al. Auf der Basis FTIR-spektroskopischer Messungen schlagen die Autoren einen monomolekularen Zersetzungsmechanismus über einen Vier-Zentren-Übergangszustand unter Bildung von SiH<sub>4</sub> vor (Abb. 3.4).<sup>[21]</sup>

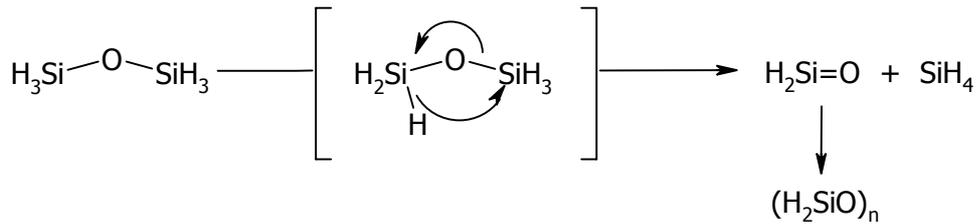
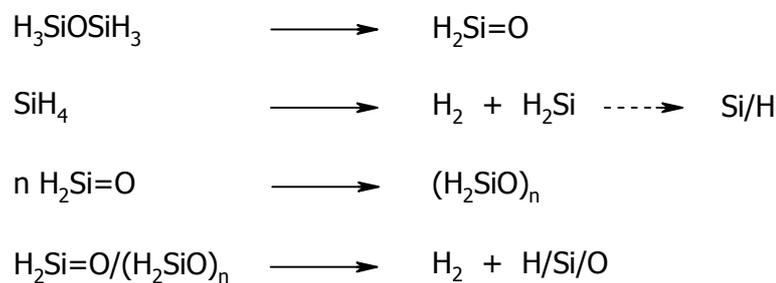


Abb. 3.4: Mechanismus der Zersetzung von Disiloxan **12** im IR-LCVD-Prozeß.

Das durch Bestrahlung gebildete Silanon polymerisiert zu Polyhydrosiloxan-Filmen, deren Zusammensetzung durch Variation der Laserintensität verändert werden kann. Die Verwendung von Laserstrahlung größerer Energie und Intensität initiiert neben dem in Abb. 3.4 gezeigten Primärprozeß zusätzliche Sekundärprozesse wie die Zersetzung von Silan oder Dehydrogenierungen der erhaltenen Filme.<sup>[22]</sup> Für die Laser-induzierte Zersetzung von Disiloxan **12** ergibt sich damit insgesamt folgendes Fragmentierungsschema:



Die erhaltenen Rückstände wurden IR-spektroskopisch analysiert; bei 1086 cm<sup>-1</sup> wird eine intensive und breite Bande beobachtet, die der Si-O-Si-Streckschwingung zugeordnet wird.<sup>[21]</sup> Daneben finden sich weitere Banden bei 2250, 2183, 980, 870 und 803 cm<sup>-1</sup>, die für H<sub>n</sub>Si(O)-Einheiten charakteristisch sind. Das Fehlen von Absorptionsbanden bei ungefähr 2100 und 2000 cm<sup>-1</sup> gilt als Indiz für die Abwesenheit von (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- und (SiH)<sub>n</sub>-Strukturen, in denen jede SiH-Einheit durch mindestens zwei Siliciumatome vom nächsten Sauerstoffatom getrennt ist. Aus diesen Daten schließen die Autoren, daß es sich bei den Abscheidungsprodukten tatsächlich um Polyhydrosiloxan-Filme handelt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der abgeschiedenen Zersetzungsprodukte zeigen zusammenhängende Partikel mit einer

Größe von 100 nm; ein Einfluß der Einstrahlungsbedingungen auf die Morphologie der Agglomerate konnte nicht nachgewiesen werden.

### **3.2.3 Pentamethylcyclopentadienylsubstituierte Silicium-Sauerstoff-Systeme**

Der Cp\*-Ligand ist aufgrund seiner guten Fluchtgruppeneigenschaften ein hervorragend geeigneter Substituent in Precursormolekülen für den MOCVD-Prozeß (siehe **Einleitung**). Darüber hinaus sind Wasserstoffatome im Precursormolekül für eine ausreichende Flüchtigkeit und selektivere Abscheidungen zur Vermeidung von Kohlenstoffkontaminationen wünschenswert. Grundsätzlich ergeben sich daraus für die Darstellung von SiO<sub>x</sub>:H-Systemen zwei, durch ihre Verknüpfung der Atome unterscheidbare, Verbindungsklassen. Auf der einen Seite stehen die Cp\*-O-Si-Systeme, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll; einen Überblick über Verbindungen dieses Typs gibt A. Klipp.<sup>[23]</sup> Demgegenüber stehen die Cp\*-Si-O-Systeme, die aufgrund einer leichteren Spaltbarkeit der Cp\*-Si-Bindung gegenüber der Cp\*-O-Bindung besser als Precursor für den MOCVD-Prozeß geeignet erscheinen. Die erste literaturbekannte Silicium-Sauerstoffverbindung mit einem Pentamethylcyclopentadienylrest ist das Cp\*<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>, dessen Struktur im Jahre 1990 beschrieben wurde.<sup>[24]</sup> Die Verknüpfung der Einzelmoleküle im Festkörper via Wasserstoffbrücken stand dabei im Focus des wissenschaftlichen Interesses. Im Folgenden wurden weitere Silanole (z.B. Cp\*Si(OH)<sub>3</sub>) sowie funktionalisierte Derivate (z.B. Cp\*Si(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Cp\*Si(OSiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) strukturell näher charakterisiert.<sup>[25][26]</sup> Ein Einsatz dieser Verbindungen im MOCVD-Prozeß wurde nicht näher untersucht, weil ihre durch die hohe Molekülmasse bedingte Flüchtigkeit zu gering ist, um sie als praktikable Precursor erscheinen zu lassen.

Arbeiten von A. Klipp über den Einsatz pentamethylcyclopentadienylsubstituierter Si-O-Systeme im MOCVD-Prozeß führten zur Synthese weiterer Verbindungen dieses Typs (*Abb. 3.5*).

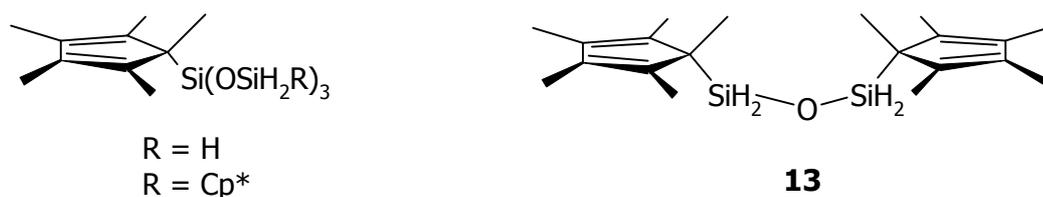


Abb. 3.5: Cp\*-funktionalisierte Si-O-Systeme.

Auch bei den oben genannten Verbindungen ist die Flüchtigkeit zu gering, um eine weitergehende Verwendung im MOCVD-Prozeß zu ermöglichen. Im Falle des symmetrisch substituierten Disiloxans **13** wurde eine Pyrolyse bei 650°C durchgeführt. Bei diesem Experiment konnte zwar eine gelbe Schicht erhalten werden, ihre Zusammensetzung ließ sich aber nicht näher bestimmen.

In der gleichen Arbeit werden Versuche zum Cl/H-Austausch an Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** zur Darstellung eines dem Disiloxan analogen Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15** vorgestellt. Dabei zeigte sich, daß bei der Verwendung von LiAlH<sub>4</sub> eine Spaltung der Si-O-Bindung unter Bildung von Cp\*SiH<sub>3</sub> und SiH<sub>4</sub> auftritt. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von W. C. Schumb und D. W. Robinson, die eine erhöhte Empfindlichkeit der Si-O-Bindung in Cl<sub>3</sub>SiOSiCl<sub>3</sub> und dem formalen Reaktionsprodukt H<sub>3</sub>SiOSiH<sub>3</sub> **12** gegenüber LiAlH<sub>4</sub> nachgewiesen haben.<sup>[27]</sup> Bei Einsatz von NaBH<sub>4</sub> und LiAlH(tBuO)<sub>3</sub> als Hydrierungsreagenz konnte keine Reaktion beobachtet werden. Weiterhin wurde versucht, durch Reaktion von Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** mit Bu<sub>3</sub>SnH das gewünschte Produkt zu erhalten, ein Verfahren, das Roewer et al. und Hengge et al. in der Siliciumchemie etabliert haben.<sup>[28][29][30][31][32]</sup> Bei der Umsetzung von **14** mit Bu<sub>3</sub>SnH in THF über einen Zeitraum von fünf Tagen konnte das entsprechende Produkt **15** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 3.6); in Benzol fand sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluß keine Reaktion statt. Eine Isolierung des Produktes gelang nicht, da eine destillative Abtrennung von den Nebenprodukten nicht möglich war. Aus diesem Grund konnten auch keine Experimente zur Thermolyse dieser Verbindung durchgeführt werden.

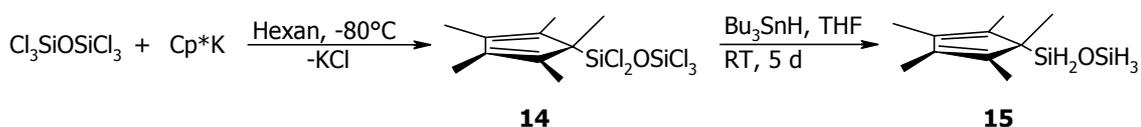
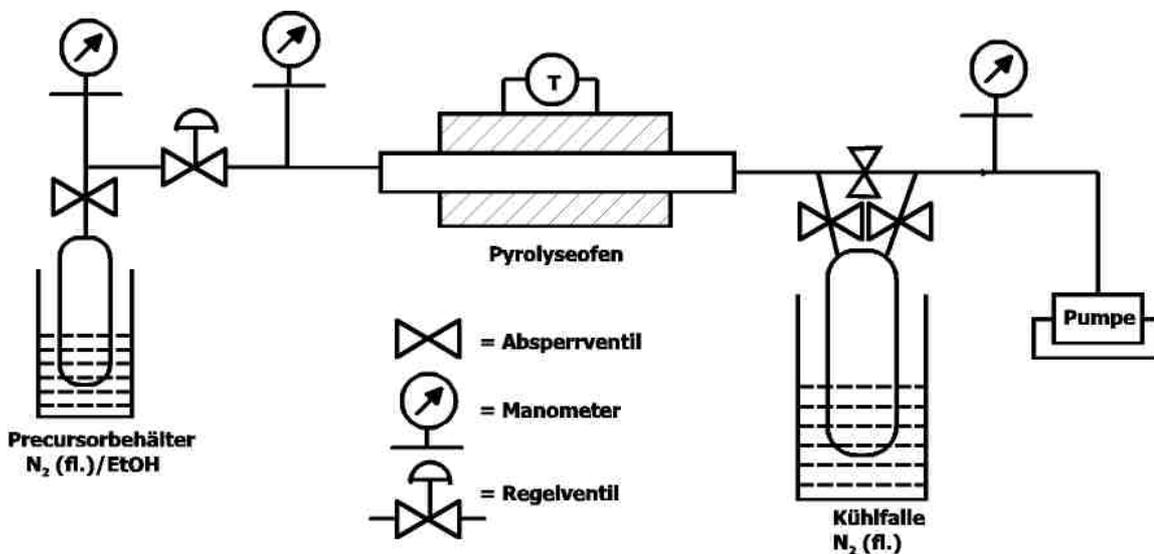


Abb. 3.6: Synthese von Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15**.<sup>[23]</sup>

### **3.3 Ergebnisse und Diskussion**

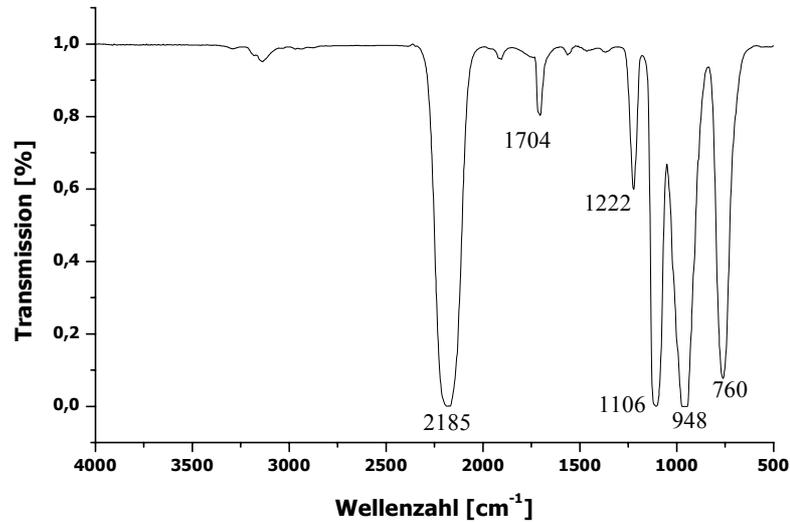
#### **3.3.1 Pyrolyse von Disiloxan **12****

Die Untersuchungen zur Thermolyse von Disiloxan **12** werden an einem Hot-Wall-MOCVD-Reaktor durchgeführt. Dazu wird das bereits beschriebene Reaktorsystem (**Kapitel 1**, *Abb. 1.28*) für den Einsatz von Gasen als Precursor modifiziert.<sup>[33]</sup> Zur Steuerung und Registrierung des Massenflusses sind zusätzliche Ventile und Manometer vor und nach dem Pyrolyserohr eingebaut (*Abb. 3.7*).



*Abb. 3.7: Modifizierter Hot-Wall-MOCVD-Reaktor zur Thermolyse von **12**.*

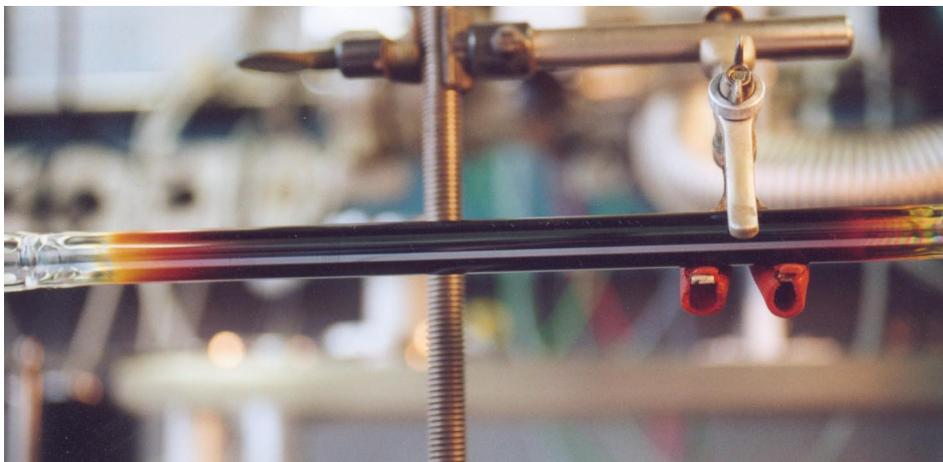
Um entstehende Pyrolyseprodukte vom Edukt differenzieren zu können, wird zunächst ein IR-Spektrum des eingesetzten Disiloxans **12** gemessen (*Abb. 3.8*).



*Abb. 3.8: IR-Spektrum des eingesetzten Disiloxans 12.*

Das erhaltene Spektrum zeigt im Wesentlichen sechs IR-Banden, die in Übereinstimmung mit Literaturangaben der Si-H-Streckschwingung (2185 cm<sup>-1</sup>), der Si-O-Si-Streckschwingung (1106 cm<sup>-1</sup>) sowie den Deformations- und Kippschwingungen (1704, 1222, 948, 760 cm<sup>-1</sup>) von Disiloxan zugeordnet werden können.<sup>[34][35]</sup>

Im Rahmen der Untersuchungen zum CVD-Prozeß von Disiloxan **12** wird zunächst die minimale Zersetzungstemperatur bestimmt. Eine Thermolyse unter Abscheidung eines Filmes kann erst bei Temperaturen oberhalb von 750°C beobachtet werden. Man erhält dabei metallisch aussehende Filme mit bläulichem Glanz, die bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht keine Lumineszenz zeigen (*Abb. 3.9*).



*Abb. 3.9: Abscheidungsprodukt nach der Thermolyse von Disiloxan 12.*

Die nach der Thermolyse entstandenen flüchtigen Produkte werden in einer Kühlfalle bei  $-196^{\circ}\text{C}$  ausgefroren und IR-spektroskopisch analysiert (Abb. 3.10). Man erhält ein IR-Spektrum mit Absorptionsbanden, die denen des Disiloxans entsprechen (Abb. 3.8). Es handelt sich demnach um unzersetztes Disiloxan **12**; weitere Pyrolyseprodukte wie  $\text{SiH}_4$  oder Sauerstoff-haltige Produkte können nicht identifiziert werden. Daraus resultiert, daß alle Silicium- und Sauerstoffatome aus thermolysiertem Disiloxan in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden. Für die abgeschiedenen Filme läßt sich daraus eine Zusammensetzung der Stöchiometrie  $\text{Si}_2\text{O}$  ableiten. Die bei der Thermolyse zu erwartende Entstehung von Wasserstoff kann bei der in dieser Arbeit gewählten Versuchsanordnung analytisch nicht direkt nachgewiesen werden, da dieses Gas durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff nicht ausgefroren werden kann.<sup>[36]</sup>

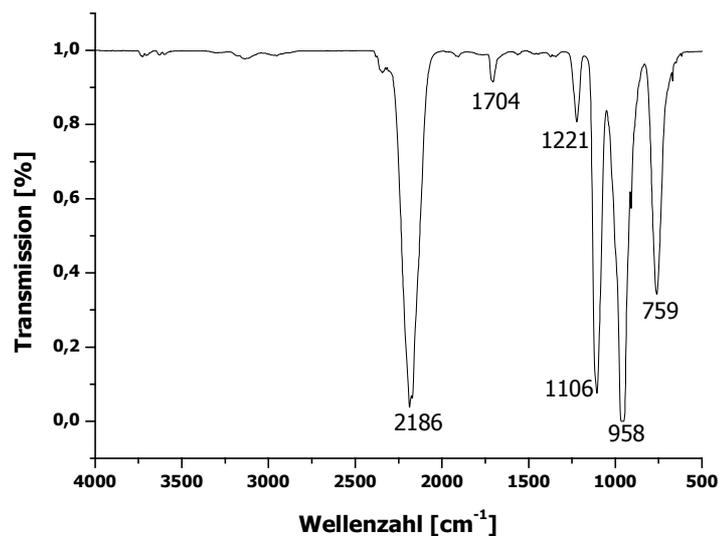


Abb. 3.10: IR-Spektrum der flüchtigen Produkte aus der Thermolyse von Disiloxan.

Zur näheren Untersuchung der bei der Thermolyse entstehenden Rückstände wird die auf einem Si-Wafer erhaltene Schicht ebenfalls mittels IR-Spektroskopie untersucht. Mit dieser Methode lassen sich Informationen über die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Filme im Bereich der Oberfläche gewinnen. Abb. 3.11 zeigt ein IR-Spektrum, das mittels Reflexion von der erhaltenen Schicht aufgenommen wurde. Man beobachtet bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  eine sehr starke Absorptionsbande, die in Form einer Doppelbande auftritt. Weiterhin werden intensive Banden bei  $1197$  und  $1061\text{ cm}^{-1}$  sowie schwache Banden bei  $893$ ,  $667$  und im Bereich von  $1300$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$

gefunden. Daneben gibt es eine breite unstrukturierte Bande im Bereich von 3200 bis 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

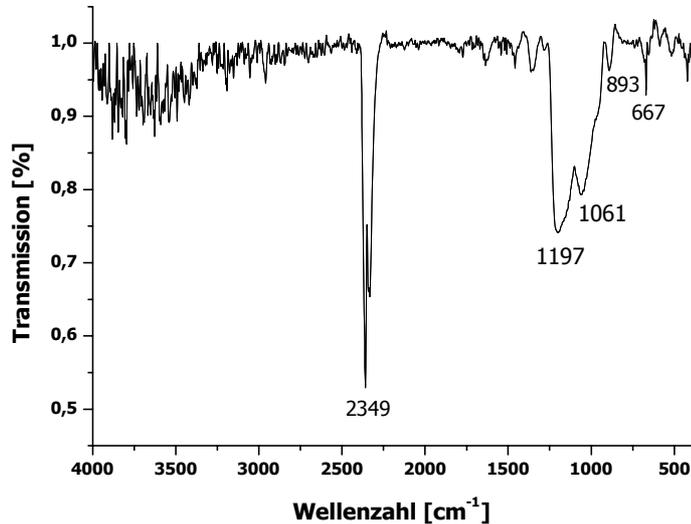


Abb. 3.11: IR-Spektrum der erhaltenen Schicht nach der Pyrolyse von Disiloxan **12**.

Die starke Bande bei 2349  $\text{cm}^{-1}$  ist charakteristisch für  $\text{CO}_2$  (Valenzschwingung); die Absorptionsbande bei 667  $\text{cm}^{-1}$  ist als weitere Fundamentalschwingung ebenfalls  $\text{CO}_2$  zuzuordnen.<sup>[37]</sup> Das Auftreten dieser Absorptionsbanden ist auf die Atmosphäre in der Probenkammer des IR-Gerätes zurückzuführen. Das Erscheinen der Banden im Bereich von 1300 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  sowie von 3200 bis 3700  $\text{cm}^{-1}$  für in der Atmosphäre enthaltenes Wasser unterstreicht dies und beruht auf den meßtechnischen Bedingungen bei der Spektrenaufnahme.<sup>[38]</sup>

Die starken Banden bei 1197 und 1061  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für Si-O-Si-Systeme. Anders als bei den von Pola et al. untersuchten Polyhydridosiloxan-Filmen, bei denen eine breite Si-O-Bande bei 1086  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wird, liegt hier eine Zwei-Banden-Struktur vor, wie sie auch von Deak et al. bei Siloxenen beobachtet wurde (Banden bei 1050 und 1170  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[39]</sup> Die Autoren korrelieren die Aufspaltung der Si-O-Si-Bande mit Studien an cyclischen Siloxanen, bei denen je nach Ordnungsgrad der Siloxaneinheiten eine Aufspaltung in zwei oder drei Banden auftritt.<sup>[40][41]</sup> Im Rahmen der Diskussion über die Struktur des Wöhlerschen Siloxens wurde daraus auf das Vorhandensein von  $\text{Si}_6$ -Ringen geschlossen, die über Sauerstoffatome verbrückt sind. Inzwischen hat sich durch Röntgenstrukturuntersuchungen herausgestellt, daß beim Wöhler-Siloxen Schichten aus  $\text{Si}_6$ -Ringen vorliegen, die oberhalb und unterhalb der Ringebenen mit

OH-Gruppen und Wasserstoffatomen substituiert sind (s. Abb. 3.2).<sup>[13]</sup> Daraus folgt, daß die ursprünglich beobachteten Si-O-Si-Banden im IR-Spektrum nicht dem Wöhlerschen Siloxen zugeordnet werden können. Vielmehr liegt die ursprünglich postulierte Struktur mit Sauerstoff-verbrückten Si<sub>6</sub>-Ringen nach heutigen Erkenntnissen im Kautsky-Siloxen vor. Berechnungen haben ergeben, daß das Vorliegen dieses Strukturmotivs gegenüber der Anordnung im Wöhler-Siloxen energetisch begünstigt ist.<sup>[42]</sup> Experimentell konnten diese Berechnungen insofern bestätigt werden, als daß es möglich ist, durch Erwärmung im Vakuum oder Bestrahlung des Wöhlerschen Siloxens eine Strukturumwandlung zu erreichen. Die Umstrukturierung bei Temperaturen oberhalb von 300°C verläuft dabei im Sinne eines Einbaus der Sauerstoffatome in die Ebenen.<sup>[43][44]</sup>

Bei der Thermolyse von Disiloxan **12** kann es demnach zur Bildung eines Si-O-Netzwerkes gekommen sein, wobei auf Basis der IR-Daten Sauerstoff-verbrückte Si-Ringe einen Strukturbestandteil darstellen könnten.

Im Gegensatz zu den Siloxenen oder den von Pola et al. dargestellten Polyhydridosiloxanfilmen kann bei dem erhaltenen Thermolyseprodukt von **12** kein Anzeichen für das Vorhandensein von Si-H-Einheiten erhalten werden; entsprechende Banden im Bereich von 2000 bis 2300 cm<sup>-1</sup> treten im IR-Spektrum nicht auf. Diese Beobachtung impliziert eine Abspaltung von Wasserstoff während der Thermolyse. Auch für diese Beobachtung finden sich korrespondierende Beispiele in der Siloxenchemie und bei SiO<sub>x</sub>:H-Systemen. Zum Beispiel finden Hönle et al. bei der Erwärmung von Wöhler-Siloxen eine Abnahme der Bandenintensität für die Si-H-Schwingung; sie führen dies auf die bei höheren Temperaturen eintretende Wasserstoffextrusion zurück.<sup>[44]</sup> Für das erhaltene Thermolyseprodukt ergibt sich daraus, daß es sich um ein dreidimensionales Netzwerk aus Silicium und Sauerstoff handeln könnte. Formal kann es sich bei den erhaltenen Filmen auch um ein SiO<sub>2</sub>-Netzwerk handeln, in das partiell Siliciumdomänen eingelagert sind (Si<sub>3x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>). Dies wäre vergleichbar mit SiO, bei dem es sich nach dem heutigen Kenntnisstand um eine gemischte Phase aus Si- und SiO<sub>2</sub>-Domänen handelt, deren jeweilige Größe im Bereich weniger Nanometer liegt.<sup>[45]</sup> Das äußere Erscheinungsbild von SiO ähnelt dem des in dieser Arbeit erhaltenen Pyrolyseproduktes; beide sind von dunkler Farbe und metallisch-glänzend. Dies würde für ein bei der Thermolyse von **12** entstehendes Material der Zusammensetzung (Si)<sub>3x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sprechen. Bei genauerer Betrachtung der Absorptionen im IR-Spektrum zeigt sich jedoch, daß bei SiO, anders als bei dem durch Thermolyse

von Disiloxan erhaltenen Produkt, nur eine Si-O-Si-Bande beobachtet wird, deren Lage je nach Art der Präparation zwischen 970 und 1110  $\text{cm}^{-1}$  variiert.<sup>[46]</sup> Die vorliegenden IR-Daten widersprechen damit dem Modell der gemischten Phasen für das Thermolyseprodukt von **12**.

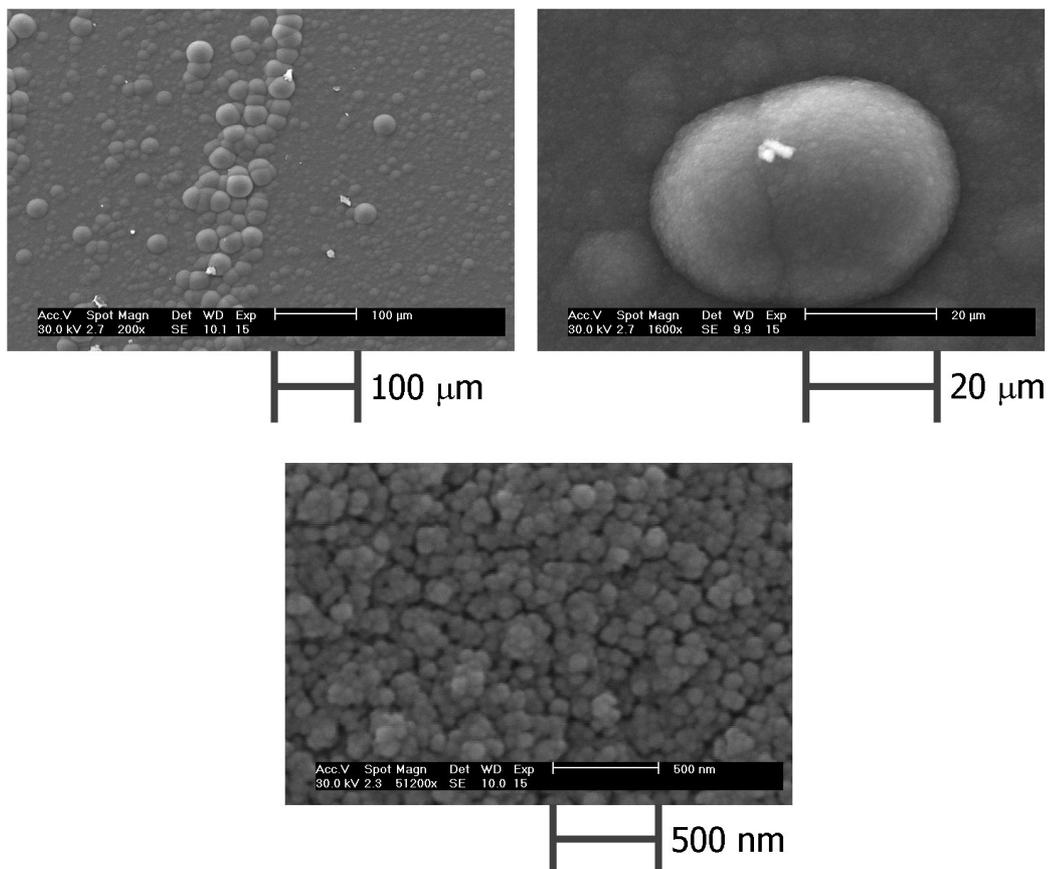
Weil die Informationstiefe (transversale Auflösung) der IR-Spektroskopie ungefähr 100 nm beträgt, sind nur Rückschlüsse auf Strukturen in diesem Bereich der Oberfläche möglich; Daten über die Zusammensetzung für einen größeren transversalen Schichtbereich sind nicht zugänglich.<sup>[47]</sup>

Die Sputter-Auger-Spektroskopie hat sich als geeignetere Methode erwiesen, um Informationen über die Elementzusammensetzung einer Schicht in Form eines Tiefenprofils zu erhalten (s. **Kapitel 1**). Eine Vermessung der mittels Thermolyse von **12** abgeschiedenen Filme gelingt jedoch nicht, da diese Isolator-Eigenschaften aufweisen. Wird bei dem AES-Verfahren eine isolierend wirkende Schicht dem Elektronenstrahl ausgesetzt, kommt es zu einer mangelhaften Ableitung der Elektronen.<sup>[48]</sup> Für das Abscheidungsprodukt resultiert daraus, daß es sich nicht um eine reine Metallschicht handeln kann. Vielmehr spricht dies für ein über gewisse Größenbereiche relativ homogenes Si-O-Netzwerk.

Um dennoch Informationen über die Schichtzusammensetzung zu erhalten, wurden die erhaltenen Filme mittels EDX-Verfahren (Energy Dispersive X-Ray-Analysis) analysiert, eine Analysemethode, die eng mit der Elektronenmikroskopie verknüpft ist. Während des Rasterprozesses der Oberfläche durch den Elektronenstrahl wird die Elementspezifische Rückstreuung von Röntgenstrahlung detektiert.<sup>[49]</sup> Damit lassen sich Informationen über die prozentuale Zusammensetzung in der Schicht bis zu einer Tiefe von ungefähr 1  $\mu\text{m}$  erhalten. Da wie bei dem AES-Verfahren auch bei der Elektronenmikroskopie Aufladungsphänomene auftreten und die Ergebnisse beeinflussen können, wird der zu vermessende Wafer zunächst mit Gold bedampft, um eine leitende Oberfläche zu erzeugen.<sup>[50][51]</sup> Für die abgeschiedenen Filme wird ein Silicium-Anteil von 78.7 at.-% und ein Sauerstoff-Anteil von 21.3 at.-% gefunden; Wasserstoff ist mit dieser Methode nicht nachzuweisen. Aus diesen Messungen wird für die Partikel eine Zusammensetzung der Stöchiometrie  $\text{SiO}_{0,33}$  ermittelt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der Methode ergibt sich ein Siliciumüberschuß mit einem Faktor zwei bis drei.<sup>[52]</sup> Der deutlich höhere Anteil an Silicium steht in Einklang mit dem

dunklen Erscheinungsbild der Schichten (*Abb. 3.9*), das für ein siliciumreiches System spricht. In Kombination mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie ist davon auszugehen, daß die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht bezüglich Silicium und Sauerstoff der des Disiloxans entspricht.

Neben der Untersuchung der Elementzusammensetzung konnten durch Anwendung der Elektronenmikroskopie auch Aufnahmen und damit Informationen über die Morphologie der vermessenen Systeme erhalten werden. *Abb. 3.12* zeigt Aufnahmen einer bei 860°C abgeschiedenen Schicht mit zunehmender Vergrößerung. Man beobachtet dabei ein ungleichmäßiges Wachstum der Schicht unter Bildung kugelartiger Agglomerate mit einer Größe von 40 bis 50 µm. Die Größenverteilung der Partikel zeigt dabei eine hohe Homogenität. Bei weiterer Vergrößerung der Agglomerate wird eine inhärente Strukturierung dieser Partikel erkennbar; sie bestehen wiederum aus zusammenhängenden Partikeln mit einer Größe von jeweils 100 bis 150 nm.



*Abb. 3.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Pyrolysate, erhalten aus der Thermolyse von Disiloxan **12** bei 860°C.*

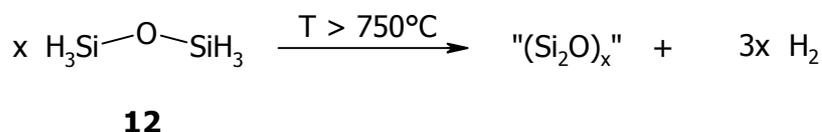
Die Bildung strukturierter Systeme ist bereits aus Untersuchungen der Laser-induzierten CVD von Disiloxan **12** bekannt. Pola et al. beschreiben die bei ihren Arbeiten erhaltenen Rückstände als Filme, die aus zusammenhängenden Partikeln mit einer Größe von 100 nm bestehen.<sup>[21]</sup> Eine weitere Zusammenlagerung zu kugelartigen Agglomeraten wie im thermischen CVD-Prozeß (*Abb. 3.12*) kann von den Autoren nicht beobachtet werden. Der Grund für die unterschiedliche Zusammensetzung der Produkte ist in den differierenden Herstellungsbedingungen zu suchen. Die Verwendung eines Lasers zur Abscheidung aus der Gasphase führt zu einer zeitlich begrenzten Einwirkung der Laserstrahlung auf den Precursor. Dahingegen verläuft der thermische CVD-Prozeß über einen wesentlich längeren Zeitraum; während der gesamten Dauer der Thermolyse sind auch die Produkte stets den hohen Temperaturen (860°C) ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen ist eine Dehydrogenierung und damit einhergehende Vernetzung des sich bildenden Materials wahrscheinlich. Dies korreliert auch mit dem Befund der IR-spektroskopischen Untersuchung, nach der kein Wasserstoff in Form von Si-H-Bindungen detektiert werden kann.

Die in diesem Abschnitt gemachten Untersuchungen zeigen, daß die Produkte der Thermolyse und der Laser-gestützten Zersetzung von Disiloxan stark differieren. Das von Pola et al. etablierte Verfahren erlaubt die Darstellung von Polyhydridosiloxan-Filmen, wohingegen bei der in dieser Arbeit vorgestellten Thermolyse Abscheidungsprodukte der Zusammensetzung Si<sub>2</sub>O erhalten werden.

Inwieweit die thermische Zersetzung über den von Pola et al. vorgestellten Mechanismus (*Abb. 3.4*) abläuft, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Nimmt man an, daß der Mechanismus der photolytischen Dissoziation von Disiloxan auch für die Thermolyse gültig ist, so sollte sich SiH<sub>4</sub> als Pyrolyseprodukt identifizieren lassen. Dies ist nicht der Fall, wobei zu berücksichtigen ist, daß eine Zersetzung von eventuell entstehendem SiH<sub>4</sub> unter Bildung von Silicium und Wasserstoff bei den Thermolysebedingungen (T = 860°C) durchaus möglich ist.<sup>[53]</sup> Eine Thermolyse von Silan als Folgeprozeß würde dann zu einem System der Gesamtzusammensetzung (Si)<sub>3x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> führen, das mit dem EDX-Verfahren formal nicht von dem hier postulierten (Si<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-System unterschieden werden kann. Die eventuell auftretende Zersetzung von Silan sollte sich bei tieferen Prozeßtemperaturen verlangsamen lassen, so daß dieses im dynamischen Vakuum vor einer weiteren Fragmentierung abgepumpt und ausgefroren werden könnte. Wird die Thermolyse von

Disiloxan **12** bei größerem Massenfluß und Temperaturen knapp oberhalb der Zersetzungstemperatur durchgeführt (750°C), kann ebenfalls kein Silan als Bestandteil der ausgefrorenen Pyrolyseprodukte identifiziert werden. Lediglich der Anteil an nicht umgesetztem Disiloxan wird auf diese Weise erhöht. Dies spricht dafür, daß die Thermolyse von Disiloxan nicht nach dem von Pola et al. gefundenen Schema abläuft.

Auf der Basis der erhaltenen Daten kann zusammenfassend gefolgert werden, daß bei der Thermolyse von Disiloxan **12** dunkel und metallisch glänzende Filme mit einem Si/O-Verhältnis von 2:1 erhalten werden; ihre Bildung erfolgt über eine vollständige Wasserstoff-Abspaltung (*Abb. 3.13*). Elektronenmikroskopische Aufnahmen der isolierend wirkenden Pyrolysate belegen das Vorhandensein in sich vernetzter Partikel. Ob es sich dabei um ein homogenes Netzwerk oder eine gemischte Phase mit unterschiedlichen Domänen handelt kann abschließend nicht vollständig geklärt werden. Die IR-Daten der erhaltenen Filme deuten jedoch darauf hin, daß das Pyrolysat Sauerstoff-verbrückte Si-Ringe enthalten könnte.



*Abb. 3.13: Zersetzung von Disiloxan **12** im thermischen CVD-Prozeß.*

### **3.3.2 Versuche zur Darstellung von Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15****

Für die Bildung von **15** bieten sich prinzipiell drei Synthesestrategien an (*Abb. 3.14*). Synthesestrategie **I** beinhaltet einen Chlor-Wasserstoff-Austausch an einem entsprechend substituierten Chlordisiloxan. Bei Synthesestrategie **II** handelt es sich um eine Sauerstoffeinschiebung in eine bereits bestehende perhydrierte Disilyleinheit,

wohingegen bei Synthesestrategie **III** zwei unterschiedlich substituierte Organosilyleinheiten Metalloxid-katalysiert gekuppelt werden.

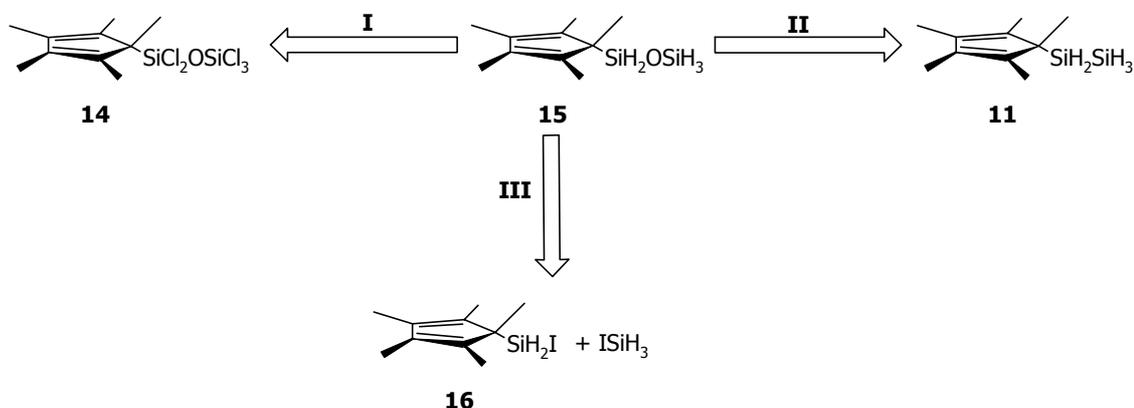


Abb. 3.14: Retrosynthesemöglichkeiten zur Darstellung von  $Cp^*SiH_2OSiH_3$  **15**.

Gemäß Synthesestrategie **I** sollte Verbindung **15** durch Cl/H-Austausch am leicht zugänglichen  $Cp^*SiCl_2OSiCl_3$  **14** darzustellen sein. In vorhergehenden Arbeiten erfolgte nur ein NMR-spektroskopischer Nachweis der Zielverbindung bei Verwendung von  $Bu_3SnH$  als Hydrierungsreagenz; eine Isolierung der Verbindung von den Nebenprodukten gelang nicht.<sup>[23]</sup> Um die beschriebene Syntheseroute zu überprüfen, wird Verbindung **14** gemäß den Literaturbedingungen mit  $Bu_3SnH$  in THF umgesetzt. Nach Ablauf von sechs Tagen kann nach destillativer Aufarbeitung und NMR-spektroskopischer Untersuchung keine Reaktion nachgewiesen werden; das Edukt wird verunreinigt mit  $Bu_3SnH$  zurückerhalten.

Roewer et al. weisen bei ihren Untersuchungen zum Austausch von Si-Cl-Gruppen gegen Si-H-Gruppen einen katalytischen Einfluß von Phosphoniumsalzen bei der Reaktion nach. Mittels kinetischer Studien konnte gezeigt werden, daß der Katalysator ein Addukt mit der zu hydrierenden Spezies ausbildet und so den Cl-H-Austausch durch das Stannan begünstigt.<sup>[54]</sup> Wird Verbindung **14** mit  $Bu_3SnH$  unter Zusatz von  $Ph_3MePBr$  umgesetzt, so kann auch in diesem Falle nach Aufarbeitung nur mit Stannan verunreinigtes Edukt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dabei ist kein Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktion zu erkennen, da es sowohl in THF als auch in Toluol zu keiner Umsetzung kommt.

Eine experimentelle Variante der katalysierten Reduktion durch Stannane haben Baba et al. vorgestellt. Dabei wird Indium(III)chlorid mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  in einer Vorreaktion umgesetzt und das dabei entstehende  $\text{In}(\text{H})\text{Cl}_2$  als reduzierendes Agens eingesetzt (Abb. 3.15).<sup>[55]</sup>

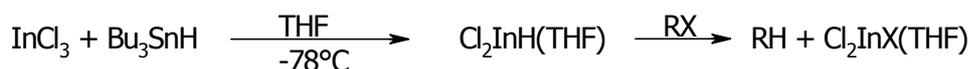


Abb. 3.15: Indiumkatalysierte Reduktion mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

Bei Anwendung dieses Verfahrens zum Cl-H-Austausch an  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** kann erneut keine Reaktion beobachtet werden; auch in diesem Falle kann nur das Edukt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** unter Zusatz von Durochinon (Tetramethyl-p-benzochinon) mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  umgesetzt wird. Diese Variante hat sich bei der Darstellung allenyl- sowie alkynylsubstituierter Arsane aus den entsprechenden Halogenverbindungen bewährt. Durochinon dient dabei als Radikalfänger, um die Allylfunktion vor einem radikalischen Angriff zu schützen.<sup>[56][57]</sup>

Durch den Einsatz von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  als Wasserstoffüberträger ist es damit nicht gelungen, das der Verbindung **14** entsprechende Hydridderivat zu synthetisieren (Abb. 3.16).

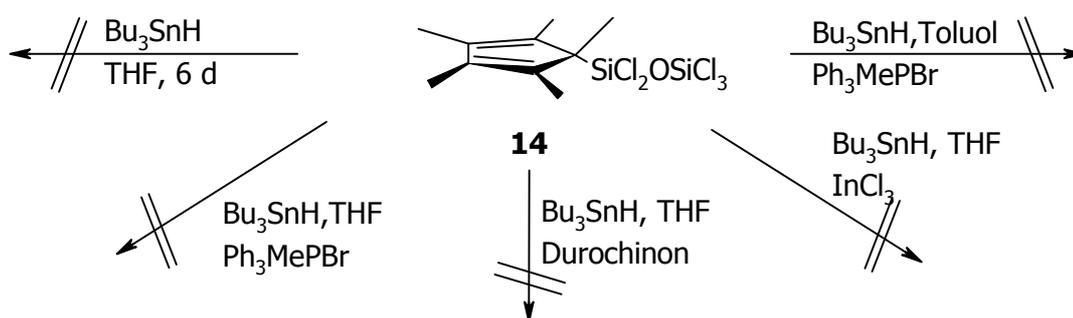
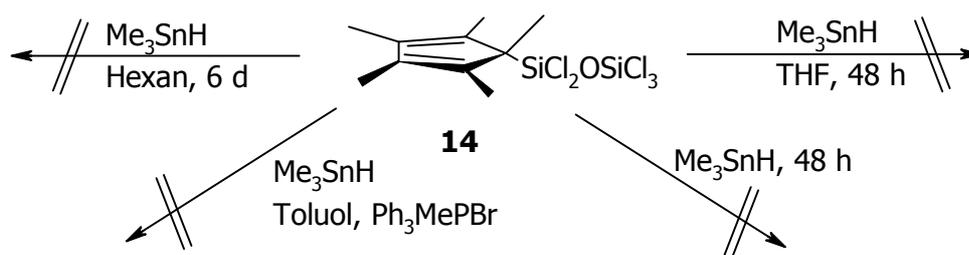


Abb. 3.16: Versuche zum Cl/H-Austausch an  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

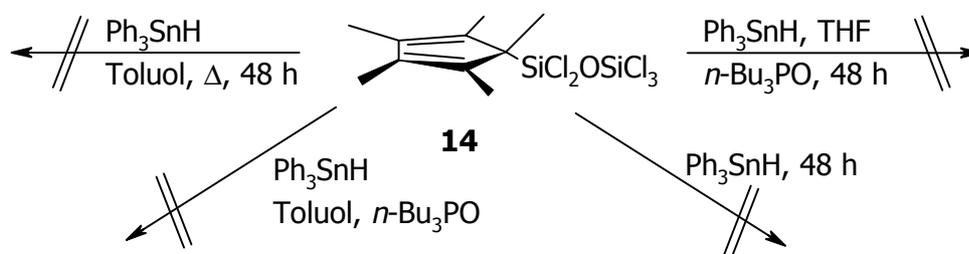
Aus experimentellen Studien ist bekannt, daß neben den Einflüssen durch Katalysatoren und Lösungsmittel auch die Wahl des Stannans eine wichtige Rolle bei

der Hydrierung von Halogensilanen spielt.<sup>[58]</sup> Aus diesem Grund werden entsprechende Umsetzungen von **14** auch mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  und  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  als Hydridüberträger durchgeführt. Wird das Disiloxan **14** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  in Hexan gerührt, so kann auch nach einem Zeitraum von sechs Tagen keine Reaktion beobachtet werden. Man erhält nach NMR-spektroskopischer Kontrolle nur Resonanzsignale für das eingesetzte Chlorsiloxan **14**. Wird der Reaktionslösung aus  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** und  $\text{Me}_3\text{SnH}$  in Toluol eine katalytische Menge  $\text{Ph}_3\text{MePBr}$  zugegeben, so ist ebenfalls keine Umsetzung zu beobachten. Auch bei Verwendung von  $\text{Me}_3\text{SnH}$  hat die Wahl des Lösungsmittels keinen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion. Sowohl bei Verwendung von THF oder Toluol als auch bei Abwesenheit von Lösungsmitteln findet keine Reaktion statt. *Abb. 3.17* faßt die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von **15** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  zusammen.



*Abb. 3.17: Versuche zum Cl/H-Austausch an  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$ .*

Der Einsatz eines Triarylstannans ( $\text{Ph}_3\text{SnH}$ ) unter analogen Bedingungen führt ebenfalls nicht zur Bildung des gewünschten Produktes (*Abb. 3.18*).



*Abb. 3.18: Versuche zum Cl/H-Austausch an  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** mit  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ .*

Neben den bereits erprobten Hydrierungsreagenzien wie  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{LiAlH}(\text{tBuO})_3$  kann auch bei Verwendung von  $\text{LiBH}_4$  oder von  $\text{MgH}_2$  keine Bildung von  $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{OSiH}_3$  **15** beobachtet werden (Abb. 3.19).

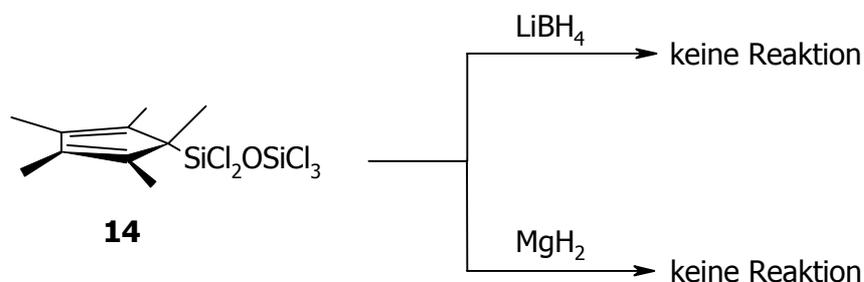


Abb. 3.19: Versuche zum Cl/H-Austausch an  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{MgH}_2$ .

Damit ist es nicht gelungen, durch Cl/H-Austausch an **14** das gewünschte Hydridoderivat darzustellen. Allein bei Einsatz von  $\text{LiAlH}_4$  kann überhaupt eine Reaktion beobachtet werden, wobei eine Spaltung der Si-O-Bindung eintritt. In allen anderen Fällen ist  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** gegenüber Hydrierungsreagenzien inert.

Bei der alternativen Synthesestrategie **II** (Abb. 3.14) geht man von einem entsprechend Si-H-funktionalisierten Disilan aus und bildet das Produkt über den Einschub eines Sauerstoffatoms in die Si-Si-Bindung. Dieser Reaktionstyp wurde erstmalig in den 60er-Jahren von Sakurai et al. bei der Umsetzung von Organodisilanen mit Perbenzoesäure beschrieben.<sup>[59]</sup> Untersuchungen bezüglich der Stereospezifität der Reaktion legen einen Mechanismus mit einem elektrophilen Angriff des Sauerstoffs nahe (Abb. 3.20).<sup>[60]</sup>

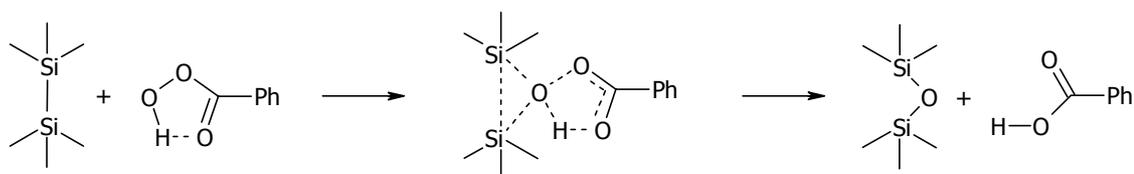


Abb. 3.20: Insertion eines O-Atoms in die Si-Si-Bindung durch Persäuren.

Aufbauend auf diesen Arbeiten gelang es, eine Reihe acyclischer und cyclischer Disilane in die entsprechenden Disiloxane zu überführen.

Setzt man  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** mit verschiedenen substituierten Persäuren z. B. *m*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) um, kann keine Einschlebung eines Sauerstoffatoms in die Si-Si-Bindung beobachtet werden. In keinem der untersuchten Fälle kommt es laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu einer Reaktion zwischen dem Disilan und den Persäuren (Abb. 3.21).

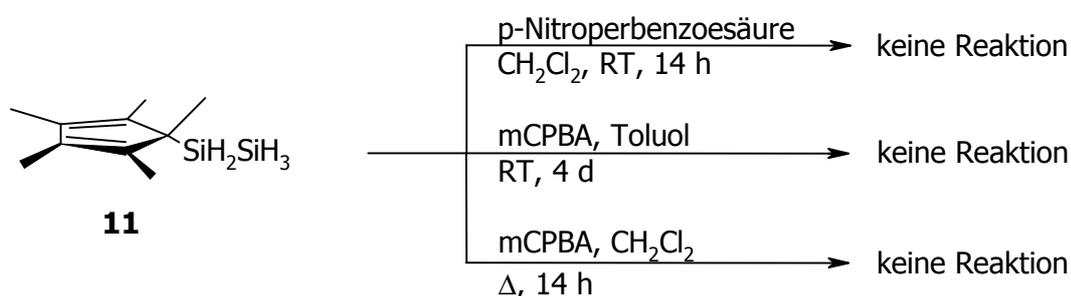
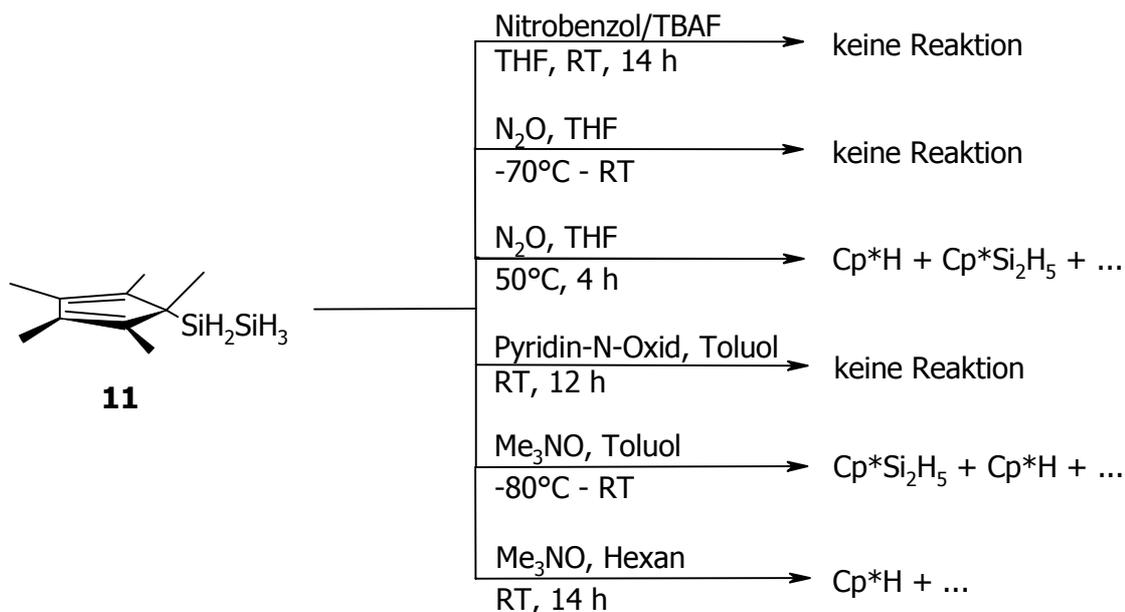


Abb. 3.21: Umsetzungen von  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** mit Persäuren.

Neben den Persäuren gibt es eine Reihe weiterer Reagenzien, mit denen sich die Sauerstoffeinschiebung in eine Si-Si-Bindung realisieren läßt. So beobachten Vorbrüggen et al. bei der Reaktion von Pyridin-N-Oxid oder Nitrobenzol mit Hexamethyldisilan unter Zusatz von Tetramethylammoniumfluorid eine Sauerstoffeinschiebung in die Si-Si-Bindung unter Bildung von Hexamethyldisiloxan.<sup>[61][62]</sup> Auch die Verwendung von Trimethylamin-N-oxid oder  $\text{N}_2\text{O}$  hat sich bei Einschlebungreaktionen dieser Art bewährt.<sup>[63][64]</sup>

Setzt man äquimolare Mengen von Pyridin-N-Oxid oder Nitrobenzol mit  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** in Toluol beziehungsweise THF als Lösungsmittel um, so kann die Bildung des entsprechenden Disiloxans nicht beobachtet werden. Gleiches gilt für die Umsetzung von **11** mit  $\text{Me}_3\text{NO}$  bei  $-80^\circ\text{C}$ . Neben dem Edukt kann nur Pentamethylcyclopentadien als Zersetzungsprodukt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird  $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{SiH}_3$  **11** bei Raumtemperatur mit  $\text{Me}_3\text{NO}$  zur Reaktion gebracht, kommt es unter quantitativer Bildung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  zur Spaltung der  $(\text{Cp}^*)\text{C-Si}$ -Bindung. Ein ähnliches Reaktivitätsmuster findet sich auch bei der Umsetzung von **11** mit  $\text{N}_2\text{O}$ . Bei Raumtemperatur kommt es zu keiner Reaktion, dagegen wird bei höherer Temperatur

eine Abspaltung von Cp\*H beobachtet. In diesem Falle ist es möglich, sowohl das Edukt als auch das Spaltungsprodukt nebeneinander nachzuweisen. Offensichtlich ist bei Einsatz dieser Reagenzien eine Spaltung der (Cp\*)C-Si-Bindung gegenüber einer Sauerstoffeinschiebung in die Si-Si-Bindung begünstigt. *Abb. 3.22* faßt die Versuche zur Sauerstoffeinschiebung mit Stickstoff-Sauerstoff-Systemen zusammen.



*Abb. 3.22: Versuche zur Umsetzung von **11** mit Stickstoff-Sauerstoff-Systemen.*

Das bei obigen Reaktionen auftretende Reaktivitätsmuster von Cp\*SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> **11** findet sich auch bei Versuchen, die Bildung von Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15** mittels Reaktion des Disilans mit Sauerstoff zu erzielen. Bei tiefen Temperaturen oder bei Raumtemperatur kann auch bei Zugabe von Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter keine Reaktion beobachtet werden. Dagegen wird bei Bestrahlung von **11** in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre eine vollständige Zersetzung zu nicht näher zu charakterisierenden Produkten beobachtet (*Abb. 3.23*).

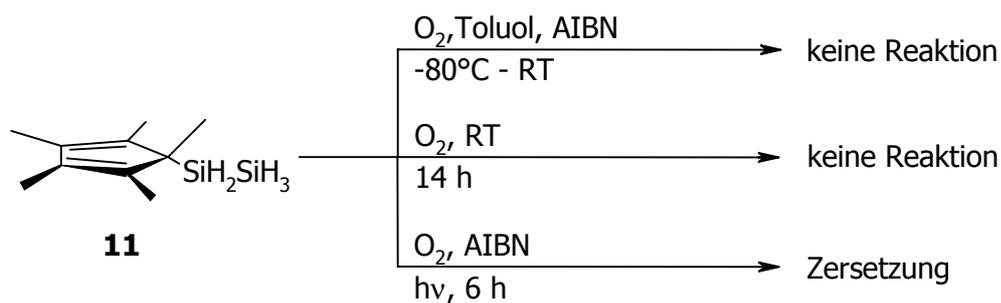


Abb. 3.23: Versuche zur Umsetzung von **11** mit Sauerstoff.

Ein anderes Verfahren, mit dem sich die Sauerstoffeinschiebung in Si-Si-Bindungen realisieren lässt, ist die Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Sauerstoffüberträger. Mit dieser Methode lassen sich zum Beispiel Octasilacubane in die monooxygenierten Produkte überführen, ohne die Struktur der Käfige zu zerstören.<sup>[65]</sup> Der Einsatz dieses Reagenzes erlaubt es, auch bei Anwesenheit von Si-H-Bindungen selektiv in Si-Si-Bindungen zu insertieren.<sup>[66]</sup>

Wird basierend auf diesen Beobachtungen Cp\*SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> **11** mit DMSO bei Raumtemperatur umgesetzt, so kann keine Reaktion beobachtet werden. Auch die im Falle der Octasilacubane erfolgreiche Photooxidation mittels DMSO führt in diesem Zusammenhang nicht zu dem gewünschten Produkt (Abb. 3.24).

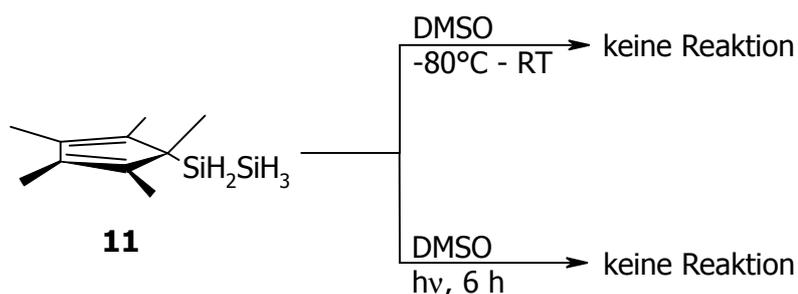


Abb. 3.24: Versuche zur Umsetzung von **11** mit DMSO.

Damit ist es nicht gelungen, bei Verwendung einer Reihe von Reagenzien die Einschiebung eines Sauerstoffatoms in die Si-Si-Bindung zu realisieren, um das gewünschte Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15** darzustellen.

Bei der Metalloxid-katalysierten Kupplung (Synthesestrategie **III**, Abb. 3.14) werden entsprechende Halogensilane mittels Silberoxid oder Quecksilberoxid in die entsprechenden Disiloxane überführt.<sup>[67]</sup> Bei der Kupplung von Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16** mit Iodsilan ist bei Verwendung dieser Methode ein statistisches Gemisch von Disiloxan **12**, (Cp\*SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O **13** sowie des gewünschten Produktes (Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15**) zu erwarten (Abb. 3.25). Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeiten sollte sich dieses Gemisch gut destillativ trennen lassen.

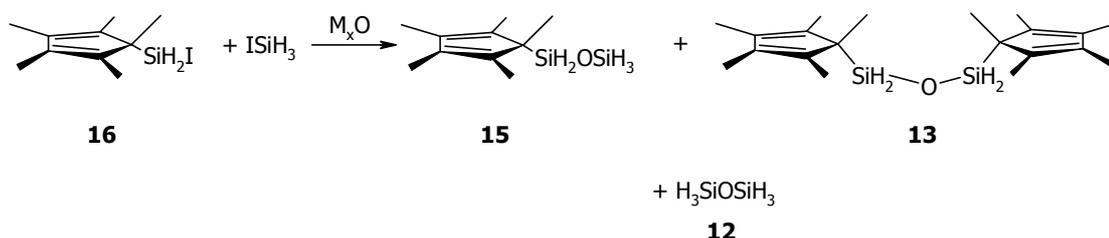


Abb. 3.25: Erwartete Produkte bei der Metalloxid-katalysierten Kupplung von Cp\*SiH<sub>2</sub>I mit ISiH<sub>3</sub>.

Zur Erprobung, ob die gewählte Methode generell geeignet ist, Cp\*-funktionalisierte Disiloxane darzustellen, werden Vorversuche nur mit Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16** durchgeführt; auf diese Weise sollte sich durch Kupplung das symmetrisch substituierte Produkt (Cp\*SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O **13** bilden (Abb. 3.26). Erweist sich dieses Verfahren als praktikabel, so sollte sich auf diesem Wege auch das gewünschte Cp\*SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub> **15** synthetisieren lassen.

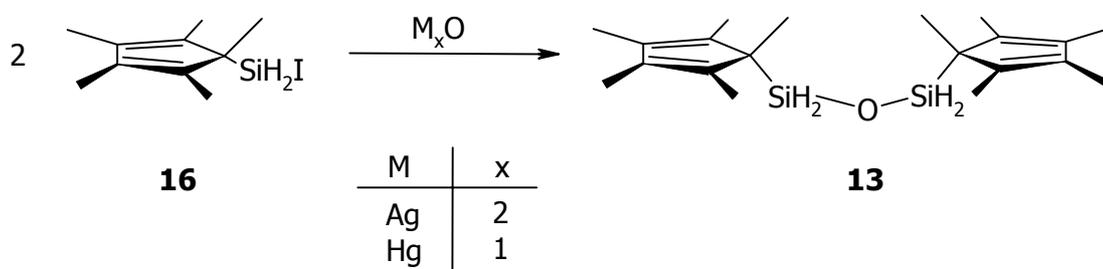


Abb. 3.26: Vorversuche zur Darstellung von (Cp\*SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O **13**.

Wird  $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{I}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  erwärmt, so tritt eine spontane exotherme Reaktion ein. Nach Extraktion des Rückstandes können mittels NMR-spektroskopischer Kontrolle nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Die starke Erwärmung des Reaktionsgemisches durch den Eintritt der Reaktion führt offensichtlich zur Zersetzung von **16**. Um lokale Erwärmungen zu vermeiden, wird Verbindung **16** unter reduziertem Druck verdampft und durch erwärmtes  $\text{Ag}_2\text{O}$  geleitet.<sup>[68]</sup> Bei dieser Reaktionsführung sollte eine Zersetzung vermieden werden können. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Flüssigkeit zeigt nur Resonanzsignale für das Edukt, so daß auf diese Weise keine Umsetzung realisiert werden kann.

Eine Alternative zur Energieeinkopplung für den Start einer Reaktion bietet die Verwendung von Ultraschall. Damit lassen sich in Lösung lokale Hochtemperaturregionen erzeugen, die eine Reaktion in Gang setzen können.<sup>[69]</sup> Wird eine Mischung von **16** und  $\text{Ag}_2\text{O}$  in wenig Toluol im Ultraschallbad behandelt, so kann auch nach 14 Stunden keine Reaktion beobachtet werden. Die so erzielten Bedingungen reichen für einen Start der Reaktion nicht aus. Wird die Reaktionsmischung dagegen mittels einer Ultraschallkanone direkt beschallt, so kann neben nicht umgesetztem **16** auch  $\text{Cp}^*\text{H}$  im Reaktionsansatz nachgewiesen werden, was auf eine partielle Zersetzung schließen läßt.

Auch bei Verwendung von  $\text{HgO}$  unter analogen Bedingungen kann die Bildung von  $(\text{Cp}^*\text{SiH}_2)_2\text{O}$  **13** nicht realisiert werden. Somit erweist sich die Methode der Metalloxid-katalysierten Kupplung für die Synthese von  $\text{Cp}^*\text{SiH}_2\text{OSiH}_3$  **15** als nicht geeignet.

### **3.4 Experimenteller Teil**

#### **Arbeitstechnik:**

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon bzw. nachgereinigter Stickstoff)

durchgeführt; Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

### **Instrumentelle Analytik:**

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker Avance DX 500 (500.132 MHz)  
Referenz: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> δ = 7.15 ppm; CHCl<sub>3</sub> δ = 7.24 ppm

<sup>13</sup>C-NMR: Bruker Avance DX 500 (125.771 MHz)  
Referenz: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> δ = 128.0 ppm; CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm

Meßtemperatur (sofern nicht anders vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, sofern nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als δ-Werte in ppm.

IR-Spektren: Bruker Vector 22

Elektronenmikroskop: Philips XL 30 ESEM mit integrierter EDAX-Einheit  
30 kV Elektronenstrahl  
10 mm Arbeitsabstand  
5 Minuten Meßzeit

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14**<sup>[23]</sup>, Me<sub>3</sub>SnH<sup>[54]</sup>, Ph<sub>3</sub>SnH<sup>[54]</sup>, Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11**<sup>[23]</sup>, p-Nitroperbenzoesäure<sup>[70]</sup>, Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16**<sup>[23]</sup>.

Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

### **Ultraschallreaktionen:**

Ein Teil der Ultraschall-Experimente wurde in einem Bandelin Sonorex Super 10 P Ultraschallbad durchgeführt. Das Gerät (35 kHz Arbeitsfrequenz; 2 x 320 W

Dauerspitzenleistung) wurde mit 100 %iger Leistung betrieben; für die durchgeführten Reaktionen wurde eine Badtemperatur von 50°C gewählt.

Weiterhin wurden Experimente mit einer Ultraschallkanone des Typs Vibra Cell 72412 der Firma Bioblock Scientific durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Maximalleistung von 600 W bei einer Frequenz von 20 kHz.

### **Bestrahlungsexperimente:**

Für die durchgeführten Bestrahlungsexperimente wurde ein Hg-Hochdruckstrahler TQ 150 der Firma Hanau verwendet. Das Gerät verfügt über eine Spektralemission zwischen 297 und 577 nm.

#### **3.4.1 Thermolyse von Disiloxan im Hot-Wall-MOCVD-Reaktor:**

Die Abscheidungsexperimente werden an dem modifizierten Hot-Wall-MOCVD-Reaktor durchgeführt (*Abb. 3.7*). Der extern beheizte Glasreaktor hat einen Innendurchmesser von 15 mm und eine Länge von 355 mm.

Der Reaktor wird vor der Abscheidung auf einen Basisdruck von  $10^{-3}$  mbar evakuiert und ausgeheizt. Als Substratmaterial dient ein auf Kupfer gelegter Silicium-Wafer, der in der Mitte des Glasreaktors plaziert wird.

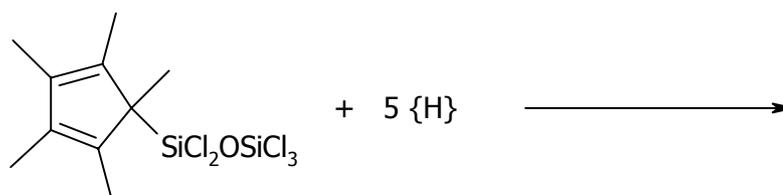
In einem typischen Pyrolyseexperiment wird ein auf -60°C gekühlter Behälter mit 1.30 g (16.6 mmol) Disiloxan **12** im Argongegenstrom an den Reaktor angeschlossen. Der Glasreaktor wird auf eine Temperatur von ungefähr 860°C geheizt. Nach Einstellung eines Temperaturgleichgewichtes wird mittels der Regelventile ein konstanter Druck und Massenfluß im Reaktor eingestellt. Bei einem Vordruck von 150 mbar im Precursorgefäß stellt sich ein Arbeitsdruck von 0.3 mbar im Reaktor ein. Der Fortgang der Pyrolyse wird durch die Abscheidung eines Films am Quarzglas verfolgt.

Nach Beendigung der Abscheidung (~6h) wird der Reaktor im Argonstrom abgekühlt; das Substrat wird im Argongegenstrom herausgenommen und unter Argon aufbewahrt. In der nachgeschalteten Kühlfalle werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte aufgefangen und anschließend IR-spektroskopisch analysiert. Durch Rückwägung des Precursorbehälters kann der Verbrauch an Disiloxan bei der Thermolyse bestimmt werden (0.80 g; 10.2 mmol).

Die beschichteten Substrate werden zur IR-spektroskopischen Analyse in ein Mehrspiegelsystem eingesetzt und im IR-Gerät montiert. Die Messung erfolgt in Reflexion an der Substratoberfläche.

Bei der Durchführung der EDX-Messungen wird das Substrat zunächst in einem Reaktor fünf Minuten mit Gold bedampft, um eine leitende Oberfläche zu erzeugen. Das so behandelte Substrat wird im Elektronenmikroskop untersucht.

### **3.4.2 Versuche zum Cl-H-Austausch an Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14**:**



#### **3.4.2.1 Umsetzung von Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** mit Bu<sub>3</sub>SnH:**

*Variante A:*

4.37 g (15.0 mmol) Bu<sub>3</sub>SnH werden in 30 ml THF gelöst und mit 1.15 g (3.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** versetzt. Die Reaktionsmischung wird sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung überschüssigen Stannans wird der erhaltene Rückstand fraktioniert destilliert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Edukt identifiziert, verunreinigt mit Bu<sub>3</sub>SnH.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.88\text{-}1.09$  (m, 9H, 3 x Stannan- $\text{CH}_3$ );  $1.31\text{-}1.37$  (m, 6H, 3 x Stannan- $\text{CH}_2$ );  $1.53\text{-}1.57$  (m, 6H, 3 x Stannan- $\text{CH}_2$ );  $1.65$  (s, 15H, 5 x Cp\*- $\text{CH}_3$ );  $4.52$  (s, 1H, Sn- $\text{H}$ ).

*Variante B:*

17.46 g (60.0 mmol)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 1.15 g (3.00 mmol)  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** sowie 35 mg  $\text{MePh}_3\text{PBr}$  versetzt. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung überschüssigen Stannans wird der erhaltene Rückstand fraktioniert destilliert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Edukt identifiziert, verunreinigt mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.89\text{-}1.10$  (m, 9H, 3 x Stannan- $\text{CH}_3$ );  $1.32\text{-}1.38$  (m, 6H, 3 x Stannan- $\text{CH}_2$ );  $1.54\text{-}1.58$  (m, 6H, 3 x Stannan- $\text{CH}_2$ );  $1.66$  (s, 15H, 5 x Cp\*- $\text{CH}_3$ );  $4.53$  (s, 1H, Sn- $\text{H}$ ).

*Variante C:*

5.70 g (20.0 mmol)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  werden in 30 ml THF gelöst und mit 1.28 g (3.30 mmol)  $\text{Cp}^*\text{SiCl}_2\text{OSiCl}_3$  **14** versetzt. Der Reaktionsmischung wird eine katalytische Menge  $\text{Ph}_3\text{MePBr}$  zugegeben. Es wird sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung überschüssigen Stannans wird der erhaltene Rückstand fraktioniert destilliert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Edukt identifiziert, verunreinigt mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.87\text{-}1.09$  (m, 9H, 3 x Stannan- $\text{CH}_3$ );  $1.30\text{-}1.37$  (m, 6H, 3 x Stannan- $\text{CH}_2$ );  $1.52\text{-}1.57$  (m, 6H, 3 x Stannan- $\text{CH}_2$ );  $1.64$  (s, 15H, 5 x Cp\*- $\text{CH}_3$ );  $4.51$  (s, 1H, Sn- $\text{H}$ ).

*Variante D:*

Man löst 5.70 g (20.0 mmol)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in 30 ml THF und gibt 2.00 g (9.05 mmol)  $\text{InCl}_3$  hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt

und mit 1.28 g (3.30 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** versetzt. Nach einer Reaktionszeit von sechs Tagen wird fraktioniert destilliert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Edukt identifiziert, verunreinigt mit Bu<sub>3</sub>SnH.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.88-1.09 (m, 9H, 3 x Stannan-CH<sub>3</sub>); 1.31-1.37 (m, 6H, 3 x Stannan-CH<sub>2</sub>); 1.53-1.57 (m, 6H, 3 x Stannan-CH<sub>2</sub>); 1.65 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 4.52 (s, 1H, Sn-H).

*Variante E:*

5.70 g (20.0 mmol) Bu<sub>3</sub>SnH werden in 30 ml THF gelöst und mit einer katalytischen Menge Durochinon versetzt. Dazu werden unter Rühren 1.28 g (3.30 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung überschüssigen Stannans wird der erhaltene Rückstand fraktioniert destilliert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Edukt identifiziert, verunreinigt mit Bu<sub>3</sub>SnH.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.89-1.08 (m, 9H, 3 x Stannan-CH<sub>3</sub>); 1.30-1.36 (m, 6H, 3 x Stannan-CH<sub>2</sub>); 1.52-1.56 (m, 6H, 3 x Stannan-CH<sub>2</sub>); 1.64 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 4.53 (s, 1H, Sn-H).

**3.4.2.2 Umsetzung von Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** mit Me<sub>3</sub>SnH:**

*Variante A:*

Zu einer Lösung von 3.40 g (20.0 mmol) Me<sub>3</sub>SnH in 10 ml Hexan werden 1.15 g (3.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** zugetropft. Man rührt sechs Tage bei Raumtemperatur und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.65 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

*Variante B:*

Zu einer Lösung von 3.45 g (21.0 mmol) Me<sub>3</sub>SnH in 30 ml Toluol werden 1.53 g (4.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** zugetropft. Der Reaktionsmischung werden 14.0 mg MePh<sub>3</sub>PBr als Katalysator zugesetzt. Man rührt 48 Stunden und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.66 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

*Variante C:*

Zu einer Lösung von 6.80 g (40.0 mmol) Me<sub>3</sub>SnH in 10 ml THF werden 2.30 g (6.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** zugetropft. Man rührt 48 Stunden und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.64 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

*Variante D:*

Zu 3.30 g (20.0 mmol) Me<sub>3</sub>SnH werden 1.50 g (4.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** zugetropft. Man rührt 48 Stunden und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.65 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

### **3.4.2.3 Umsetzung von Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** mit Ph<sub>3</sub>SnH:**

*Variante A:*

1.92 g (5.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 9.14 g (26.0 mmol) Ph<sub>3</sub>SnH versetzt. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden refluxiert. Zur

Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand umkondensiert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.65 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

*Variante B:*

6.54 g (18.6 mmol) Ph<sub>3</sub>SnH werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 1.43 g (3.70 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** versetzt. Der Reaktionsmischung wird eine katalytische Menge *n*-Bu<sub>3</sub>PO zugegeben. Es wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand umkondensiert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.64 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

*Variante C:*

4.34 g (12.3 mmol) Ph<sub>3</sub>SnH werden in 30 ml THF gelöst und mit 0.95 g (2.50 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand umkondensiert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.67 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

*Variante D:*

3.15 g (9.00 mmol) Ph<sub>3</sub>SnH werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.58 g (1.50 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** versetzt. Der Reaktionsmischung wird eine katalytische Menge *n*-Bu<sub>3</sub>PO hinzugefügt. Es wird sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand

umkondensiert. Das erhaltene hellgelbe Öl wird NMR-spektroskopisch analysiert und als Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.66 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

#### **3.4.2.4 Umsetzung von Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** mit LiBH<sub>4</sub>:**

1.92 g (5.00 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** werden in 30 ml THF gelöst und mit 25.0 mmol LiBH<sub>4</sub> (12 ml; 2M Lösung in THF) versetzt. Man rührt 14 Stunden bei Raumtemperatur und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein hellgelbes Öl erhalten, bei dem es sich nach NMR-spektroskopischer Kontrolle um das Edukt **14** handelt.

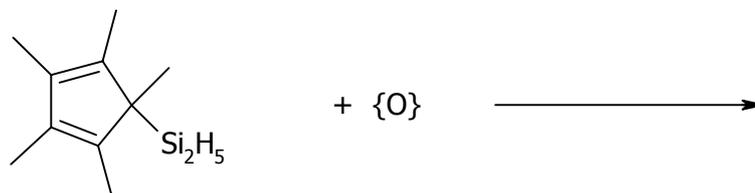
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.66 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

#### **3.4.2.5 Umsetzung von Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** mit MgH<sub>2</sub>:**

1.58 g (60.0 mmol) MgH<sub>2</sub> werden in 20 ml THF suspendiert und mit 3.84 g (10.0 mmol) Cp\*SiCl<sub>2</sub>OSiCl<sub>3</sub> **14** versetzt. Man refluxiert 14 Stunden und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein hellgelbes Öl erhalten, bei dem es sich nach NMR-spektroskopischer Kontrolle um das Edukt **14** handelt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.65 (s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>).

**3.4.3 Versuche zur O-Insertion in Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11**:**



**3.4.3.1 Umsetzung von Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** mit p-Nitroperbenzoesäure:**

0.32 g (1.70 mmol) p-Nitroperbenzoesäure werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.16 g (0.85 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abkondensiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels enthält das Kondensat laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 95% das Edukt, verunreinigt mit Pentamethylcyclopentadien.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.97 (d, 3H, allyl-CH<sub>3</sub>); 1.68 (br s, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>); 1.72, 1.78 (2s, 2 x 6H, vinyl-CH<sub>3</sub>); 2.41 (q, 1H, allyl-H); 2.77 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.00 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

**3.4.3.2 Umsetzung von Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** mit mCPBA:**

*Variante A:*

2.06 g (12.0 mmol) wasserfreie mCPBA werden in 40 ml Toluol gelöst und mit 1.96 g (10.0 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** versetzt. Man läßt vier Tage bei Raumtemperatur rühren und kondensiert alle flüchtigen Bestandteile ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels enthält das Kondensat laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 95% das Edukt, verunreinigt mit Pentamethylcyclopentadien.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.98 (d, 3H, allyl-CH<sub>3</sub>); 1.66 (br s, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>); 1.73, 1.77 (2s, 2 x 6H, vinyl-CH<sub>3</sub>); 2.42 (q, 1H, allyl-H); 2.79 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.01 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

*Variante B:*

0.50 g (2.50 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** werden zu einer Lösung von 0.86 g (5.00 mmol) mCPBA in 30 ml Dichlormethan zugetropft. Man refluxiert 14 Stunden und kondensiert alle flüchtigen Bestandteile ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels enthält das Kondensat laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu 97% das Edukt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.68 (br s, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>); 2.78 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.00 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

**3.4.3.3 Umsetzung von Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** mit N<sub>2</sub>O:**

*Variante A:*

0.50 g (2.50 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** werden in einem 250ml-Schlenkkolben in 10 ml THF gelöst und bei -70°C mit N<sub>2</sub>O begast. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile. Der Rückstand enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 97% das Edukt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.73 (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 2.77 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.00 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

*Variante B:*

0.50 g (2.50 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** werden in einem 250ml-Schlenkkolben in 10 ml THF gelöst und mit N<sub>2</sub>O begast. Es wird bei einer Temperatur von 50°C für vier Stunden kräftig gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 77% Pentamethylcyclopentadien und zu 23% das Edukt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.98 (d, 3H, allyl-CH<sub>3</sub>); 1.67 (br s, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>); 1.71, 1.77 (2s, 2 x 6H, vinyl-CH<sub>3</sub>); 2.40 (q, 1H, allyl-H); 2.76 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 3.99 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

**3.4.3.4 Umsetzung von Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** mit Pyridin-N-Oxid:**

1.30 g (13.6 mmol) Pyridin-N-Oxid werden in 25 ml Toluol gelöst und mit 2.67 g (13.6 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** versetzt. Man läßt 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren, entfernt alle flüchtigen Bestandteile und kondensiert den Rückstand um. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 98% das Edukt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.68 (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 2.79 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.02 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

**3.4.3.5 Umsetzung von Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** mit Me<sub>3</sub>NO:**

*Variante A:*

0.60 g (8.00 mmol) Me<sub>3</sub>NO werden in 25 ml Toluol suspendiert, auf -80°C gekühlt und mit 1.57 g (8.00 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** versetzt. Man läßt über Nacht erwärmen, entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kondensiert den Rückstand um. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 65% das Edukt, verunreinigt mit Pentamethylcyclopentadien.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.97 (d, 3H, allyl-CH<sub>3</sub>); 1.68 (br s, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>); 1.72, 1.78 (2s, 2 x 6H, vinyl-CH<sub>3</sub>); 2.41 (q, 1H, allyl-H); 2.77 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.00 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

*Variante B:*

0.76 g (13.0 mmol) Me<sub>3</sub>NO werden in 25 ml Hexan suspendiert und mit 1.57 g (8.00 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** versetzt. Man rührt 14 Stunden bei Raumtemperatur, entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kondensiert den Rückstand um. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 99% Pentamethylcyclopentadien.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d, 3H, allyl- $\text{CH}_3$ ); 1.72, 1.78 (2s, 2 x 6H, vinyl- $\text{CH}_3$ ); 2.41 (q, 1H, allyl- $\text{H}$ ).

#### **3.4.3.6 Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ **11** mit Nitrobenzol:**

0.62 g (5.00 mmol) Nitrobenzol werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.08 g (0.25 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Zu der erhaltenen Lösung werden 0.98 g (5 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** zugetropft. Man rührt 14 Stunden bei Raumtemperatur, entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kondensiert den Rückstand um. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu 98% das Edukt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.66$  (br s, 15H, 5 x  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 2.75 (t, 3H,  $\text{SiH}_3$ ); 3.98 (q, 2H,  $\text{SiH}_2$ ).

#### **3.4.3.7 Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ **11** mit DMSO:**

*Variante A:*

0.30 g (1.53 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** werden in einem NMR-Rohr bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 0.3 ml  $\text{DMSO-d}_6$  versetzt und geschüttelt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Die NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.69$  (br s, 15 H, 5 x  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 2.56 (t, 3H,  $\text{SiH}_3$ ); 3.81 (q, 2H,  $\text{SiH}_2$ ).

*Variante B:*

1.00 g (5.10 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** werden in 5 ml DMSO gelöst. Die Reaktionsmischung wird in einem Schlenkrohr aus Quarzglas sechs Stunden mittels einer Quecksilber-

dampflampe bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird in Hexan aufgenommen, die DMSO-Phase abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene Produkt enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 97% das Edukt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.73$  (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 2.77 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.00 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

#### **3.4.3.8 Umsetzung von Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** mit O<sub>2</sub>:**

*Variante A:*

0.50 g (2.50 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** werden in 10 ml Toluol gelöst und auf -80°C abgekühlt. Dazu werden 0.05 g (0.30 mmol) AIBN zugegeben. Man rührt 14 Stunden in O<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Erwärmung auf Raumtemperatur, entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kondensiert den Rückstand um. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu 98% das Edukt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.68$  (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 2.77 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.00 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

*Variante B:*

2.00 g (10.2 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** werden bei Raumtemperatur 14 Stunden in O<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kondensiert den Rückstand um. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu 98% das Edukt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.69$  (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 2.77 (t, 3H, SiH<sub>3</sub>); 4.01 (q, 2H, SiH<sub>2</sub>).

*Variante C:*

0.90 g (4.50 mmol) Cp\*Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **11** werden in einem Schlenkrohr aus Quarzglas unter Zugabe von AIBN sechs Stunden in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mittels einer Quecksilberdampf-lampe bestrahlt. Die NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt eine Reihe nicht näher zu charakterisierender Zersetzungsprodukte.

**3.4.4 Versuche zur Metalloxid-katalysierten Kupplung von Iodsilanen:**

*Variante A:*

1.00 g (3.42 mmol) Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16** werden zu 0.81 g (3.50 mmol) Ag<sub>2</sub>O gegeben. Bei Erwärmung des Gemisches kommt es zu einer spontanen Reaktion. Der erhaltene Rückstand wird mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> extrahiert und NMR-spektroskopisch analysiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine Reihe nicht näher zu charakterisierender Zersetzungsprodukte.

*Variante B:*

1.00 g (3.42 mmol) Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16** wird durch erwärmtes Ag<sub>2</sub>O umkondensiert. Man erhält eine gelbliche Flüssigkeit. Das Kondensat enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu 99% das Edukt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.68 (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 3.80 (s, 2H, SiH<sub>2</sub>).

*Variante C:*

1.50 g (5.12 mmol) Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16** werden in 5 ml Toluol gelöst und mit 2.00 g (8.66 mmol) Ag<sub>2</sub>O versetzt. Die Reaktionsmischung wird 14 Stunden bei 50°C im Ultraschallbad behandelt. Man filtriert und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Die NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt Signale für das Edukt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.66 (br s, 15H, 5 x Cp\*-CH<sub>3</sub>); 3.78 (s, 2H, SiH<sub>2</sub>).

Alternativ wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für fünf Stunden mit einer Ultraschallkanone (600 W Leistung) direkt beschallt. Man filtriert und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand enthält laut NMR-spektroskopischer Kontrolle zu ca. 65% das Edukt, verunreinigt mit Pentamethylcyclopentadien.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d, 3H, allyl- $\text{CH}_3$ ); 1.68 (br s, 15H, Cp\*- $\text{CH}_3$ ); 1.72, 1.78 (2s, 2 x 6H, vinyl- $\text{CH}_3$ ); 2.41 (q, 1H, allyl- $\text{H}$ ); 2.77 (t, 3H, Si $\text{H}_3$ ); 4.00 (q, 2H, Si $\text{H}_2$ ).

*Variante D:*

0.22 g (1.00 mmol) HgO werden in 5 ml Toluol suspendiert und mit 0.23 g (0.80 mmol) Cp\*SiH<sub>2</sub>I **16** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 14 Stunden bei 50°C im Ultraschallbad behandelt. Man filtriert und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Die NMR-spektroskopische Kontrolle ergibt Signale für das Edukt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.69$  (br s, 15H, 5 x Cp\*- $\text{CH}_3$ ); 3.81 (s, 2H, Si $\text{H}_2$ ).

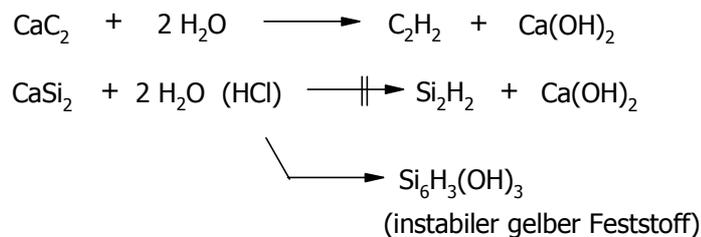
### **3.5 Literatur und Anmerkungen**

- [1] C. Zybll, V. Petrova-Koch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 887.
- [2] E. Chonski, Ö. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, G. A. Ozin, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 8.
- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1046.
- [4] E. Hengge, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 645.
- [5] E. Hengge, K. Pretzler, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 470.
- [6] L. N. He, D. M. Wang, S. Hasegawa, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 261, 67.

- [7] F. Stolze, M. Zacharias, S. Schnippel, B. Garke, *Solid State Commun.* **1993**, 87, No. 9, 805.
- [8] H. Shanks, C. F. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1980**, 100, 43.
- [9] P. John, I. M. Odeh, M. J. K. Thomas, M. J. Tricker, J. I. B. Wilson, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1981**, 105, 499.
- [10] K. Hübner, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 35/36, 1011.
- [11] J. Wong, *J. Electron. Mater.* **1976**, 5, 113.
- [12] **Siloxen:**

Wöhler: 1862

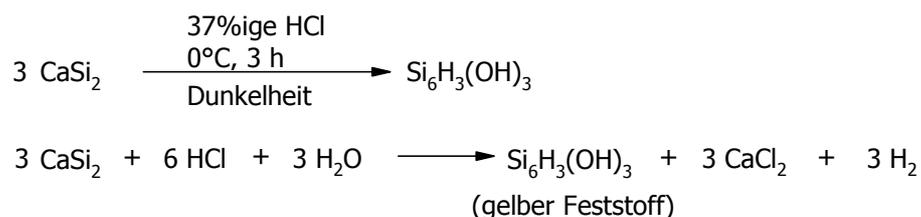
Absicht:



1924 führte Kautsky das Experiment unter milderen Bedingungen durch und erhielt einen graugrünen Feststoff.

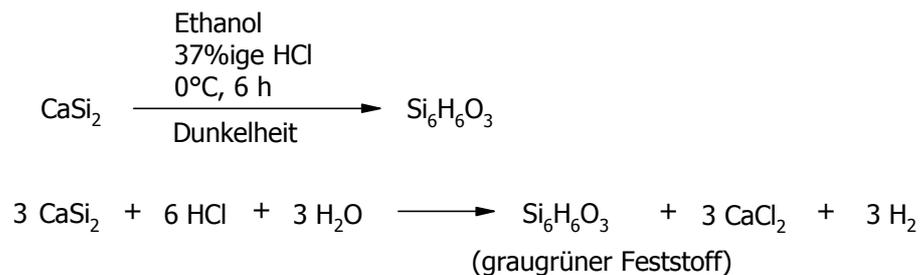
Die Strukturen von Wöhler-Siloxen und Kautsky-Siloxen sind unterschiedlich.

Wöhler-Methode:



F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 257.

Kautsky-Methode:



- H. Kautsky, G. Herzberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, 139, 135.
- [13] W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Finkbeiner, A. Molassioti-Dohms, J. Weber, *Siloxenes: What do we know about the Structures?*, in: *Taylor-made Silicon-Oxygen Compounds – From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. P. J. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig – Wiesbaden, **1996**, 99.
- [14] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech.* **1956**, 35, 333.
- [15] P. M. Fauchet, *J. Lumin.* **1996**, 70, 294.
- [16] M. Rückschloß, T. Wirschem, H. Tamura, G. Ruhl, J. Oswald, S. Veprek, *J. Lumin.* **1995**, 63, 279.
- [17] H. Yorikawa, S. Muramatsu, *J. Lumin.* **2000**, 87-89, 423.
- [18] A. Daami, G. Bremond, L. Stalmans, J. Poortmans, *J. Lumin.* **1999**, 80, 169.
- [19] Y. Kanemitsu, *J. Lumin.* **1996**, 70, 333.
- [20] A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 1754.
- [21] J. Pola, M. Urbanová, V. Drinek, J. Šubrt, H. Beckers, *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, 13, 655.
- [22] J. Pola, Z. Bastl, M. Urbanová, J. Šubrt, H. Beckers, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, 14, 453.
- [23] A. Klipp, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [24] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, A. Möhrke, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, 33.
- [25] P. Jutzi, G. Straßburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, 15, 2842.
- [26] M. Schneider, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [27] W. C. Schumb, D. W. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5294.
- [28] U. Herzog, G. Roewer, *Selective Hydrogenation of Methylchlorooligosilanes in: Organosilicon Chemistry III – From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley VCH, Weinheim, **1997**, 312.
- [29] U. Herzog, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 85.
- [30] U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 117.
- [31] U. Herzog, G. Roewer, U. Pätzold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 143.

- [32] U. Pätzold, G. Roewer, *Base-catalyzed Hydrogenation of Chlorosilanes by Organotin Hydrides* in: *Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, 55.
- [33] Der Reaktorumbau erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. H. Beckers, Universität Wuppertal.
- [34] R. C. Lord, D. W. Robinson, W. C. Schumb, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1327.
- [35] D. C. McKean, *Spectrochim. Acta* **1970**, *Vol. 26A*, 1833.
- [36] Der Nachweis von Wasserstoff als flüchtiges Produkt der Pyrolyse erfolgt bei dieser Versuchsanordnung indirekt: bei starker Erhöhung des Massenflusses wird ein Anstieg des Druckes zwischen Kühlfalle und Pumpe (*Abb. 3.7*) beobachtet, der nur auf die verstärkte Bildung von Wasserstoff zurückgeführt werden kann; alle anderen Gase werden in der vorgeschalteten Kühlfalle bei  $-196^{\circ}\text{C}$  ausgefroren.
- [37] E. F. Barker, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, *14*, 198.
- [38] Die Vermessung von Oberflächen in Reflexion erfolgt über ein Mehrfach-Spiegelsystem, wodurch eine deutliche Verlängerung des Strahlenweges bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität des Meßsignals auftritt. Die daraus resultierenden Intensitätsverschiebungen können durch eine vorherige Standardhintergrundmessung nicht ausgeglichen werden.
- [39] H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 8172.
- [40] N. Wright, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 803.
- [41] D. R. Anderson, *Infrared, Raman and Ultraviolet Spectroscopy* in: *Analysis of Silicones*, (Hrsg.: A. L. Smith), Wiley-Interscience, New York, **1974**, 247.
- [42] M. R. Pederson, W. E. Pickett, S. C. Erwin, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 17400.
- [43] H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki, I. Hirabayashi, K. Morigaki, *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, *59-60*, 641.
- [44] U. Dettlaff-Weglikowska, W. Höhle, A. Molassioti-Dohms, S. Finkbeiner, J. Weber, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 13132.
- [45] E. Füglein, U. Schubert, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 865.
- [46] R. P. Howson, A. Taylor, *Thin Solid Films* **1971**, *9*, 109.

- [47] Bergmann/Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik* (Hrsg.: W. Raith), Band 6 – Festkörper, Walter de Gruyter, Berlin – New York, **1992**, 254.
- [48] Die Aufladung der Probe führt zu einer Verfälschung der Ergebnisse für die Elementkonzentrationen.  
J. Schmalhorst, *mündliche Mitteilung*, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld.
- [49] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie, Grundlagen, Spektroskopie und Mikroskopie*, B. B. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart – Leipzig, **1994**, 304.
- [50] E. Zschech, E. Langer, H.-J. Engelmann, K. Dittmar, W. Blum, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2001**, 1, 29.
- [51] Die ebenfalls gemessenen Anteile an Gold werden bei der Berechnung der Elementverhältnisse nicht berücksichtigt.
- [52] Laut Herstellerangaben beträgt der Meßfehler 3%, experimentell konnten Abweichungen bis zu 10% nachgewiesen werden.
- [53] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, Noyes Publications, New Jersey, **1992**, 182.
- [54] U. Herzog, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **1997**.
- [55] A. Baba, T. Miyai, K. Inoue, M. Yasuda, I. Shibata, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1929.
- [56] S. Le Serre, J.-C. Guillemin, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 59.
- [57] J.-C. Guillemin, K. Malagu, *Organometallics* **1999**, 18, 5259.
- [58] U. Herzog, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **1997**.
- [59] H. Sakurai, T. Imoto, N. Hayashi, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4001.
- [60] K. Tamao, M. Kumada, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 31, 17.
- [61] H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5337.
- [62] H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1259.
- [63] H. Sakurai, M. Kira, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1167.
- [64] L. Spialter, J. D. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1828.
- [65] M. Unno, T. Yokota, H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 409.
- [66] J. H. Song, M. J. Sailor, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3355.
- [67] C. Eaborn, *J. Chem Soc.* **1950**, 3077.

- [68] Die Synthese von Disiloxan verläuft analog: Iodsilan wird durch erwärmtes  $\text{Ag}_2\text{O}$  geleitet, damit es bei der Reaktion zu keiner thermischen Zersetzung entstehenden Disiloxans kommt. Durch fraktionierte Kondensation kann das Disiloxan von nicht umgesetzten Iodsilan abgetrennt werden. Siehe [22]
- [69] *Römpf Chemie Lexikon*, Bd. 6, Stichwort „Ultraschallchemie“, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, 4802.
- [70] M. Vilkas, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1959**, 1401.

### **Zusammenfassung**

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese von Hydridogermanen und -silanen sowie mit Studien zur Abscheidung nanodimensionierter Materialien im MOCVD-Prozeß. **Kapitel 1** beschreibt die optimierte Synthese von Germanen des Typs  $\text{Cp}^x\text{GeH}_3$  und untersucht die Stabilität dieser Verbindungen. Mit Hilfe von Untersuchungen an einem Cold-Wall-MOCVD-Reaktor mit In-Situ-Massenspektrometrie wird das Fragmentierungsverhalten aufgeklärt. Durch entsprechende Ex-Situ-Analytik werden die deponierten Germaniumschichten auf ihre Zusammensetzung und Morphologie hin analysiert. In **Kapitel 2** werden Experimente zur Darstellung nanodimensionierter Germanium- und Siliciumpartikel in mesoporösem MCM-41 vorgestellt. Die Untersuchung der erhaltenen Materialien zeigt, daß bei den dargestellten Partikeln Größenquantisierungseffekte auftreten. **Kapitel 3** beschäftigt sich mit der Thermolyse von Disiloxan sowie der Untersuchung der erhaltenen Pyrolysate. Im weiteren Verlauf werden Versuche zur Darstellung eines Cp\*-substituierten Disiloxans beschrieben.

### Gasphasenabscheidung cyclopentadienylsubstituierter Germane – Synthese, Stabilität und Fragmentierungsmechanismen im CVD-Prozeß

Die perhydrierten Cyclopentadienylgermane  $\text{Cp}^x\text{GeH}_3$  **2, 6-8** werden durch Umsetzung der entsprechenden Kaliumcyclopentadienide mit Germaniumtetrachlorid und anschließende Metathesereaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  unter Cl/H-Austausch erhalten (*Abb. 4.1*). Bei den Cyclopentadienylgermanen **2, 6-8** handelt es sich um Flüssigkeiten, die eine ausreichende Flüchtigkeit für die Anwendung im MOCVD-Prozeß besitzen.

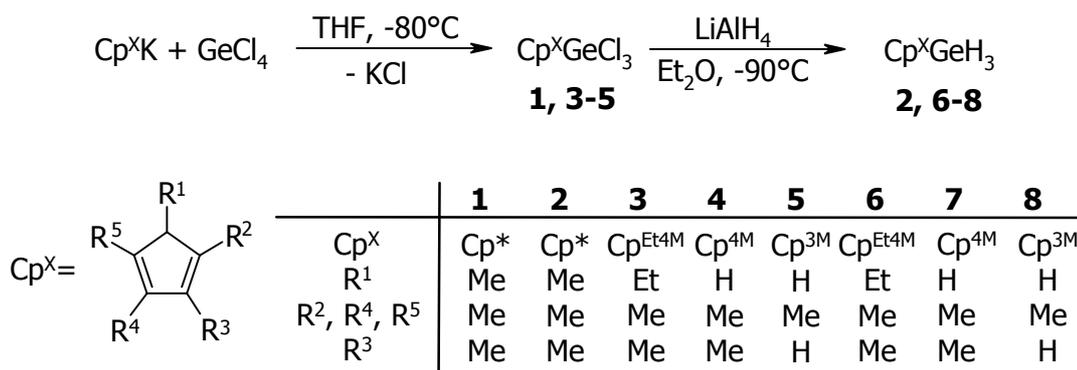


Abb. 4.1: Optimierte Synthese der Cyclopentadienylgermane **1-8**.

Um die Leistungsfähigkeit der Cyclopentadienylgermane im MOCVD-Prozeß demonstrieren zu können, wird zum Vergleich Benzylgerman **9** dargestellt (Abb. 4.2).

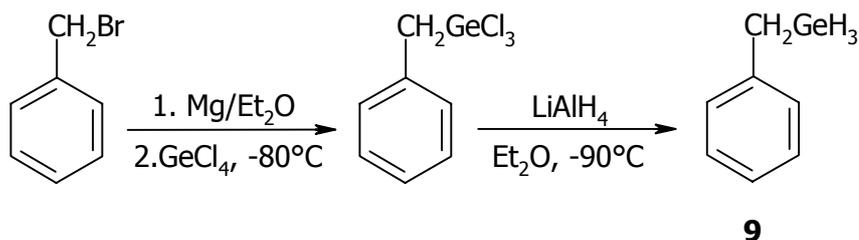


Abb. 4.2: Darstellung von Benzylgerman **9**.

Das Pentamethylcyclopentadienylgerman **2** kann über mehrere Monate in evakuierten Precursorgefäßen ohne Zersetzung gehandhabt werden. Im Falle von **7** wird unter diesen Bedingungen eine Umlagerung unter Bildung des zweifach cyclopentadienylsubstituierten Germans **10** beobachtet (Abb. 4.3).

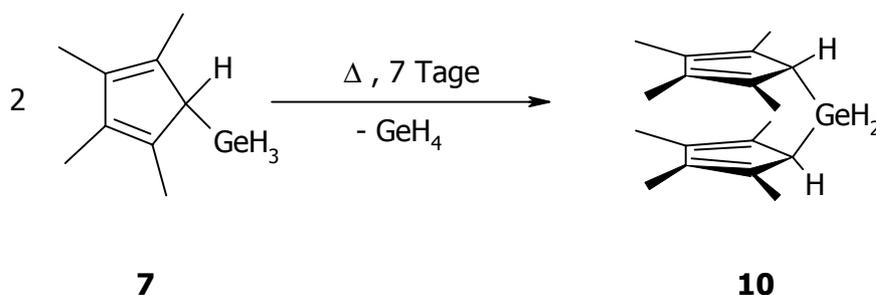


Abb. 4.3: Bildung von Bis(tetramethylcyclopentadienyl)german **10**.

Zur Untersuchung der Fragmentierungsmechanismen der dargestellten Germane wird ein Cold-Wall-MOCVD-Reaktor mit In-situ-Massenspektrometrie aufgebaut, wobei entweder ein Massenbereich bei konstanter Temperatur oder einzelne Massen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden können. Durch Anwendung beider Verfahren kann der Mechanismus der Thermolyse bei den vorgestellten Organogermanen aufgeklärt werden (Abb. 4.4); die Zersetzung der Cyclopentadienylgermane **2** und **7** und des Benzylgermans **9** verläuft unter Extrusion von  $\text{GeH}_2$  als Primärschritt. Dieser Reaktionsweg war für  $\text{Cp}^*$ -Elementverbindungen bislang nicht bekannt. Für **2** ist die erwartete Bildung von  $\text{Cp}^*$ -Radikalen, gefolgt von einer Disproportionierung zu  $\text{Cp}^*\text{H}$  und Tetramethylfulven (TMF), überraschenderweise nicht begünstigt. Die in den flüchtigen Pyrolyseprodukten gefundenen Anteile an TMF resultieren aus einer Wasserstoffabspaltung aus dem sich bildenden Pentamethylcyclopentadien bei Temperaturen oberhalb von  $400^\circ\text{C}$ . Eine weitergehende thermische Zersetzung der  $\text{Cp}^x$ -Reste, aus der eine Kohlenstoff-Kontamination der deponierten Schichten resultieren würde, wird nicht beobachtet. Bei der Thermolyse von  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** werden Germaniumschichten erhalten, die einen niedrigeren Kohlenstoffanteil sowie eine glattere Schichtmorphologie aufweisen als die aus Benzylgerman **9** hergestellten Schichten. Die vorliegenden Ergebnisse unterstreichen die vorteilhaften Precursor-eigenschaften der Cyclopentadienylgermane, die einen guten Zugang zur Herstellung von Germaniumschichten im MOCVD-Prozess bieten.

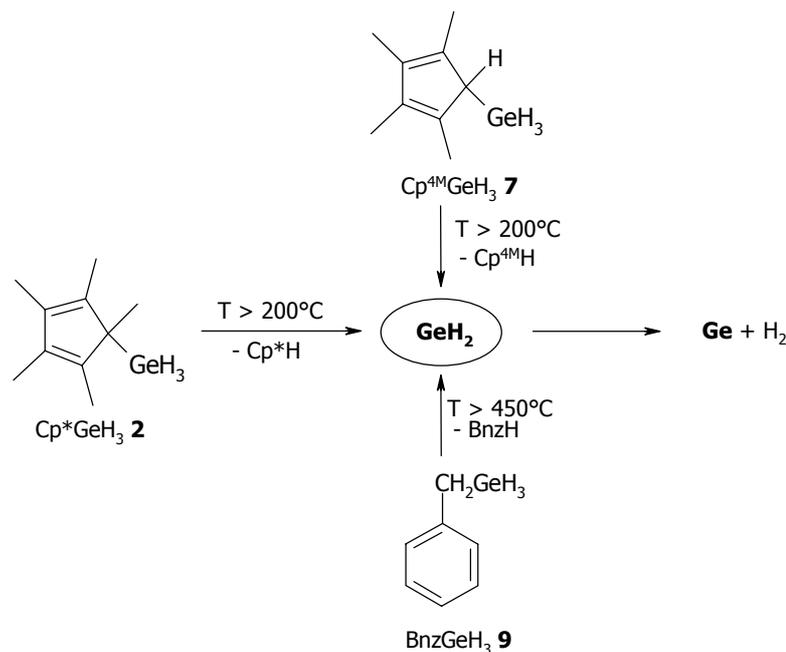


Abb. 4.4: Thermolyse von Organogermanen des Typs  $\text{RGeH}_3$  mit  $\text{R} = \text{Cp}^x, \text{Bnz}$ .

### Deposition von Germanium und Silicium in mesoporösem MCM-41

Zur Darstellung von Nano-Partikeln der Elemente Germanium und Silicium wird MCM-41 mit einer Porengröße von 2.3 nm als größenlimitierendes Wirtsmaterial verwendet; dieses Material erscheint auf der Basis theoretischer Betrachtungen am besten geeignet, um in den Hohlräumen Partikel zu bilden, die größeninduzierte Quantisierungseffekte zeigen. Die Precursoren  $\text{Cp}^*\text{GeH}_3$  **2** und  $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$  **11** werden mit Hilfe des Vakuuminfiltrationsverfahrens in die Poren von MCM-41 eingebracht; IR-spektroskopische Untersuchungen belegen die erfolgreiche Füllung der Hohlräume. Durch Thermolyse bei 500°C werden Germanium- und Silicium-haltige Materialien erhalten, deren Färbung bei wiederholter Prozeßführung zunehmend dunkler wird. Die Untersuchung der Materialien mittels EDX-Analytik, Adsorptionsmessungen, Pulverdiffraktometrie und Festkörper-NMR-Spektroskopie belegt die Abscheidung von Germanium und Silicium in den Hohlräumen von MCM-41. Besonders die aus den Adsorptionsmessungen erhaltenen Materialparameter wie Porenoberfläche oder Porendurchmesser zeigen eine starke Größenabnahme, die direkt mit der Einlagerung von Germanium und Silicium in den Poren korreliert. Zur Bestimmung der Größenordnungen der deponierten Systeme werden Absorptions- und Lumineszenzmessungen im UV/VIS-Bereich durchgeführt. Die untersuchten Materialien zeigen eine deutliche Blauverschiebung der Absorption gegenüber dem jeweiligen kompakten Material, was auf das Vorhandensein von Quanten-Size-Effekten hindeutet. Die Approximation der Teilchengrößen ergibt für die gebildeten Germaniumpartikel eine Größe von 1.7 bis 2.1 nm; für die entsprechenden Siliciumsysteme werden Partikelgrößen von 1.15 bis 1.34 nm ermittelt (Abb. 4.5).



Abb. 4.5: Bildung nanodimensionierter Germanium- und Siliciumpartikel in MCM-41 im CVD-Prozeß.

Im Rahmen dieser Studien ist es gelungen, einen einfachen Zugang zur Darstellung nanodimensionierter Partikel der Elemente Germanium und Silicium zu eröffnen. Der Einsatz des CVD-Prozesses in den Hohlräumen von MCM-41 unter Verwendung cyclopentadienylsubstituierter Precursor kombiniert den größtendringenden Einfluß mesoporöser Materialien mit dem definierten Fragmentierungsverhalten der Cp\*-Germane und -Silane.

### Disiloxane als potentielle Ausgangsmaterialien für die Deposition von SiO<sub>x</sub>:H-Schichten

Die Zersetzung von Disiloxan im thermischen CVD-Prozeß wird bei Temperaturen oberhalb von 750°C beobachtet (Abb. 4.6). Dabei werden metallisch glänzende Filme erhalten, die keine Lumineszenz zeigen und Isolator-Eigenschaften aufweisen. Die IR-spektroskopische Untersuchung flüchtiger Pyrolyseprodukte zeigt keine Bildung von SiH<sub>4</sub> oder anderer Silicium- bzw. Sauerstoff-haltiger Verbindungen. Durch EDX-Analytik wird ein Si/O-Verhältnis von 2:1 ermittelt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Abscheidungsprodukte läßt vermuten, daß Sauerstoff-verbrückte Si-Ringe einen Strukturbestandteil darstellen könnten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten Substrate deuten ebenfalls auf die Bildung strukturierter und vernetzter Partikel hin. Der hier vorgestellte Einsatz des thermischen CVD-Prozesses bietet einen einfachen Zugang zur Darstellung von Si<sub>2</sub>O-Systemen.



**12**

Abb. 4.6: Thermolyse von Disiloxan **12**.

### **Ausblick**

Mit den in **Kapitel 1** vorgestellten Arbeiten konnte gezeigt werden, daß cyclopentadienylsubstituierte Germane ausgezeichnete Precursor zur Darstellung von Germaniumschichten im MOCVD-Prozeß sind. Durch Einsatz dieser Precursor lassen sich Metallschichten herstellen, die nur einen geringen Kohlenstoffanteil zeigen. Durch Optimierung der Prozeßbedingungen und Anwendung anderer CVD-Verfahren (PECVD, LACVD) sollte sich der Kohlenstoffanteil reduzieren und die Schichtqualität weiter verbessern lassen.

Die Kombination verschiedener Halbleitermaterialien ist im Rahmen der Entwicklung neuartiger Elektronikbauteile von aktuellem Interesse. Im Forschungsbereich kann der Einsatz von Cyclopentadienylgermanen in Kombination mit anderen Quellmaterialien einen einfachen und schnellen Zugang zu neuartigen Materialien bieten, da keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen beim Einsatz dieser Precursor nötig sind.

Neben den „klassischen“ Elektronikelementen spielen nanodimensionierte Partikel eine zunehmende Rolle in der Halbleiterindustrie; die Nanotechnologie gilt als Schlüssel für die weitere technologische Entwicklung. Neben elektronischen finden hier auch die optoelektronischen Eigenschaften kleinster Partikel zunehmende Beachtung. In **Kapitel 2** konnte gezeigt werden, daß sich durch den Einsatz des CVD-Prozesses unter Verwendung cyclopentadienylsubstituierter Germane und Disilane sowie größenlimitierender Materialien ein einfacher Zugang zu Germanium- und Siliciumsystemen im Größenbereich weniger Nanometer eröffnet. Weitergehende Untersuchungen dieser Systeme und eventuelle Möglichkeiten der Trennung der Partikel vom größendirektierenden Medium lassen weitere Erkenntnisse zum Verständnis der Bildung und Struktur mesoskopischer Teilchen erwarten.

## **Anhang I: Grundlagen des Quantum-Confinement-Modells**

Die Bandlücke eines Halbleiters ist per Definition die Energie, die nötig ist, um ein Elektron ( $e^-$ ) und ein Loch ( $h^+$ ) zu erzeugen, wobei die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt wird. Nähern sich die Ladungsträger, so können sie im gebundenen Zustand vorliegen (Wannier-Exciton); diese Situation kann mathematisch durch den Hamilton-Operator für das Wasserstoffatom beschrieben werden:<sup>[1]</sup>

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|}$$

mit  $m_h$  als Masse des Loches,  $m_e$  als Masse des Elektrons und  $\epsilon$  als Dielektrizitätskonstante des Halbleiters.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert eine Beziehung, mit der die Energie des angeregten Zustand näherungsweise berechnet werden kann:<sup>[2][3]</sup>

$$E_1 = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$$

Mit  $\hbar = h/2\pi$  ergibt sich:

$$E_1 = E_g + \frac{h^2}{8\mu a^2}$$

Die Größe der Bandlücke zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand errechnet sich dann gemäß:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8\mu a^2}$$

---

[1] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.

[2] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**.

[3] Y. Nosaka, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5054.

**Anhang II: Berechnung der Germaniumanteile bei vollständiger Füllung der Poren von MCM-41 bzw. vollständiger Belegung der Oberfläche**

**a) Berechnung des theoretischen Germaniumanteils bei vollständiger Füllung der Poren**

Das Porenvolumen des bei diesen Untersuchungen eingesetzten MCM-41 beträgt  $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$ . Der Radius eines Ge-Atoms beträgt  $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ; [1] daraus folgt ein Volumen von  $7.61 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  pro Ge-Atom. Bei einer Raumauffüllung von 34% bei der kubischen Diamantstruktur können  $5.36 \cdot 10^{22}$  Atome in den Poren eingelagert werden; [2] dies entspricht 6.41 g Germanium pro Gramm MCM-41.

Für den Gewichtsprozentanteil von Germanium erhält man:

$$C_{\text{Ge}} (\text{Gew.} - \%) = \frac{m_{\text{Ge}}}{m_{\text{Ge}} + m_{\text{MCM-41}}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 1}$$

Durch Einsetzen erhält man einen Anteil an Germanium von 86 Gew.-% pro Gramm MCM-41. Der Restteil gliedert sich in den Anteil an Silicium und Sauerstoff für das MCM-41-Gerüst auf (4.66 Gew.-% Si; 9.33 Gew.-% O). Dabei wird ein theoretisch zu erwartendes Si/O-Verhältnis von 1:2 angenommen.

Zur besseren Vergleichbarkeit ist eine Angabe der Anteile in Atomprozent üblich. Für den Anteil an Germanium gilt dann:

$$C_{\text{Ge}} (\text{at.} - \%) = \frac{N_{\text{Ge}}}{N_{\text{Ge}} + N_{\text{Si}} + N_{\text{O}}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 2}$$

mit  $N_{\text{Ge}}$ ,  $N_{\text{Si}}$  und  $N_{\text{O}}$  = Anzahl der Teilchen.

---

[1] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York, **1995**, 1839.

[2] G. von Oppen, D. Kaiser, O. Reusch, *Physik I und II für E-Techniker*, <http://www-iaap.physik.tu-berlin.de>.

Für  $N_x$  gilt allgemein:

$$N_x = N_A \frac{C_x}{M_x \cdot 100\%} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (Avogadrozahl),  $C_x =$  Gewichtsprozentanteil und  $M_x =$  Molekülmasse der Komponente X in g/mol.

Durch Einsetzen der Parameter erhält man für die vollständige Füllung der Poren von MCM-41 einen theoretisch zu erwartenden Germaniumanteil von 61 at.-%.

### **b) Berechnung des theoretischen Germaniumanteils bei vollständiger Belegung der Oberfläche**

Die zur Berechnung zu Grunde gelegte Grundfläche beträgt  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  und ergibt sich aus den Adsorptionsmessungen (Kapitel 2.3.2.2). Der Radius eines Germaniumatoms beträgt  $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Daraus resultiert eine durch ein Ge-Atom belegte Grundfläche von  $4.68 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . Auf den Porenwänden können somit näherungsweise  $3.21 \cdot 10^{22}$  Atome deponiert werden; dies entspricht 3.83 g Germanium pro Gramm MCM-41. Gemäß *Gleichung 1* erhält man dabei einen Anteil von 79 Gew.-%.

Durch Verwendung von *Gleichung 2* und *3* kann so ein zu erwartender Germaniumanteil von 49 at.-% für die Belegung der Porenoberflächen errechnet werden.

**Anhang III: Berechnung der maximalen Fehler für die Oberfläche, bestimmt nach der BET-Methode.**

Die BET-Methode erlaubt die Bestimmung von  $(C-1)/CV_{\text{mon}}$  und  $1/CV_{\text{mon}}$  durch lineare Regression der aus der Auftragung gemäß der BET-Gleichung erhaltenen Geraden. Die so bestimmten Werte sind mit den jeweiligen Fehlern  $\Delta((C-1)/CV_{\text{mon}})$  und  $\Delta(1/CV_{\text{mon}})$  behaftet, die sich ebenfalls aus der linearen Regression ergeben.

Die Berechnung von C erfolgt über die Beziehung:

$$C = \frac{\frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}}}{\frac{1}{CV_{\text{mon}}}} + 1$$

Für den Fehler von C ergibt sich gemäß der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung:<sup>[1]</sup>

$$\Delta C = \sqrt{\left( \left| \frac{\partial C}{\partial \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right)} \cdot \Delta \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right) \right|^2 + \left| \frac{\partial C}{\partial \left( \frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}} \right)} \cdot \Delta \left( \frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}} \right) \right|^2 \right)}$$
$$\Rightarrow \Delta C = \sqrt{\left( \left| \frac{\frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}}}{\left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right)^2} \cdot \Delta \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right) \right|^2 + \left| \frac{1}{\frac{1}{CV_{\text{mon}}}} \cdot \Delta \left( \frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}} \right) \right|^2 \right)}$$

Für die Berechnung von  $V_{\text{mon}}$  gilt folgende Beziehung

$$V_{\text{mon}} = \left( \frac{1}{C \cdot \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right)} \right)$$

---

[1] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. erweiterte Auflage, VCH, Weinheim, **1994**.

Für den Fehler  $\Delta V_{\text{mon}}$  gilt dann:

$$\Delta V_{\text{mon}} = \sqrt{\left( \left| \frac{\partial V_{\text{mon}}}{\partial C} \cdot \Delta C \right|^2 + \left| \frac{\partial V_{\text{mon}}}{\partial \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right)} \cdot \Delta \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right) \right|^2 \right)}$$

$$\Rightarrow \Delta V_{\text{mon}} = \sqrt{\left( \left| -\frac{1}{C^2 \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right)} \cdot \Delta C \right|^2 + \left| -\frac{1}{C \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right)^2} \cdot \Delta \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right) \right|^2 \right)}$$

Für den Fehler der Oberfläche resultiert daraus:

$$\Delta O = \sqrt{\left( \left| \frac{\partial O}{\partial V_{\text{mon}}} \cdot \Delta V_{\text{mon}} \right|^2 \right)} = \frac{1}{V_m} \cdot N_A \cdot O_{N_2} \Delta V_m$$

mit  $N_A$ ,  $O_{N_2}$ ,  $V_m$  als fehlerfreie Konstanten bzw. Werte.

*Tabelle 1* faßt alle Parameter der BET-Methode einschließlich ihrer Fehler zusammen.

	MCM-41	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$\frac{1}{CV_{\text{mon}}} [\text{cm}^{-3}/\text{g}]$	$2.89 \cdot 10^{-5}$	$8.54 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$	$5.45 \cdot 10^{-5}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$
$\Delta \left( \frac{1}{CV_{\text{mon}}} \right) [\text{cm}^{-3}/\text{g}]$	$3.37 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-5}$	$2.59 \cdot 10^{-5}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$
$\frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}} [\text{cm}^{-3}/\text{g}]$	$2.72 \cdot 10^{-3}$	$5.84 \cdot 10^{-3}$	$8.49 \cdot 10^{-3}$	$4.57 \cdot 10^{-3}$	$5.58 \cdot 10^{-3}$
$\Delta \left( \frac{(C-1)}{CV_{\text{mon}}} \right) [\text{cm}^{-3}/\text{g}]$	$3.46 \cdot 10^{-5}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$3.33 \cdot 10^{-4}$	$2.67 \cdot 10^{-4}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$
C	95.12	69.38	51.54	84.85	120.48
$\Delta C$	11.03	18.22	9.94	40.17	52.58
$V_{\text{mon}} [\text{cm}^{-3}/\text{g}]$	363.78	168.76	115.50	216.24	177.72
$\Delta V_{\text{mon}} [\text{cm}^{-3}/\text{g}]$	65.34	67.13	34.39	51.38	115.21
$O [\text{m}^2/\text{g}]$	1565	726	497	930	765
$\Delta O [\text{m}^2/\text{g}]$	281	288	148	220	495

*Tabelle 1: BET-Parameter und daraus abgeleitete Werte für C,  $V_{\text{mon}}$  und O.*

## **Anhang IV: Kristallstrukturdaten von $Cp^{4M}{}_2GeH_2$ **10****

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten für Verbindung **10** sind in den *Tabellen 1* und *2* aufgelistet. Die übrigen Strukturdaten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammer angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammer  
Universität Bielefeld  
Fakultät für Chemie  
Anorganische Chemie III  
Universitätsstraße 25  
33615 Bielefeld  
Tel.: 0521 / 1066165  
Fax.: 0521 / 1066026

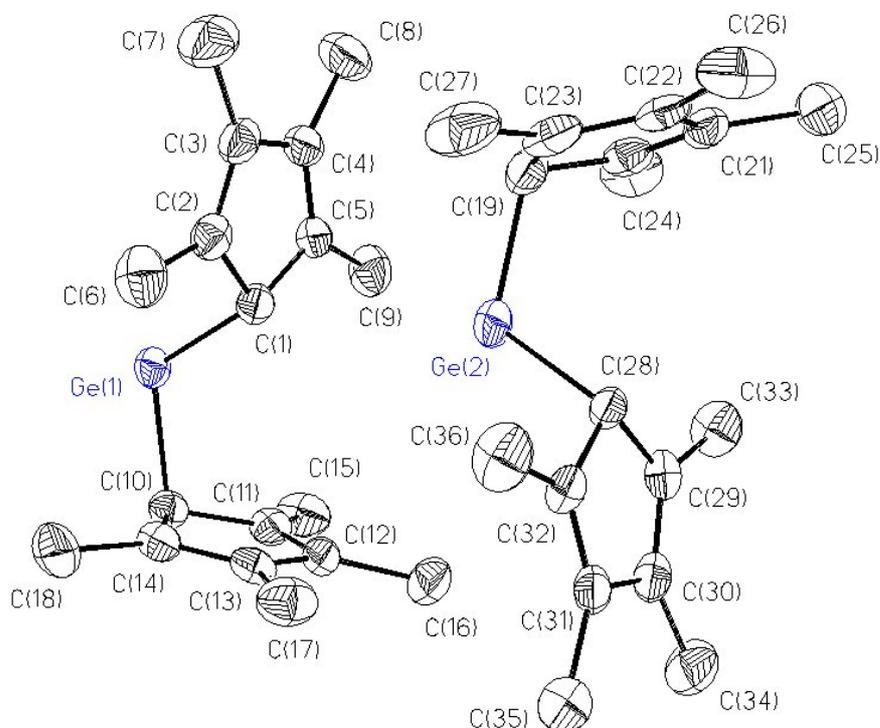


Tabelle 1. Crystal data and structure refinement for ditt1.

Identification code	ditt1
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> Ge
Formula weight	316.99
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 8.551(2) Å      α = 83.08(2)°. b = 10.817(3) Å      β = 83.63(2)°. c = 19.731(5) Å      γ = 75.19(2)°.
Volume	1745.4(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.206 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.743 mm <sup>-1</sup>
F(000)	672
Crystal size, colour and habit	0.5 x 0.4 x 0.3 mm <sup>3</sup> , colourless irregular
Θ range for data collection	1.96 to 28.5°.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	9477 / 8897 [R <sub>int</sub> = 0.0600]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.563 and 0.437
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8897 / 0 / 359
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1394 [5829]
R indices (all data)	R1 = 0.1146, wR2 = 0.1604
Largest diff. peak and hole	0.696 and -0.993 e.Å <sup>-3</sup>

*Tabelle 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for ditt1.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.*

	X	y	z	U(eq)
Ge(1)	2621(1)	3663(1)	7667(1)	31(1)
C(1)	3003(6)	2048(4)	7227(2)	31(1)
C(2)	4759(6)	1573(4)	6971(3)	34(1)
C(3)	4854(6)	1573(5)	6284(3)	38(1)
C(4)	3200(7)	1981(5)	6058(3)	38(1)
C(5)	2118(6)	2226(4)	6598(2)	33(1)
C(6)	6103(7)	1215(6)	7440(3)	51(2)
C(7)	6354(8)	1240(6)	5804(4)	63(2)
C(8)	2868(9)	2092(7)	5308(3)	62(2)
C(9)	310(6)	2619(6)	6611(3)	48(1)
C(10)	1724(6)	3385(5)	8635(2)	32(1)
C(11)	302(6)	2839(5)	8605(2)	33(1)
C(12)	713(6)	1582(5)	8827(3)	35(1)
C(13)	2371(6)	1247(5)	9043(2)	33(1)
C(14)	2941(6)	2317(5)	8963(2)	32(1)
C(15)	-1304(6)	3661(6)	8374(3)	50(2)
C(16)	-323(7)	630(6)	8876(3)	51(2)
C(17)	3219(8)	-81(5)	9322(3)	50(1)
C(18)	4506(7)	2475(6)	9184(3)	51(2)
Ge(2)	2794(1)	-1358(1)	7332(1)	37(1)
C(19)	3505(6)	-1668(5)	6358(3)	39(1)
C(20)	2162(6)	-2026(5)	6059(2)	35(1)
C(21)	2625(6)	-3270(5)	5949(2)	37(1)
C(22)	4313(6)	-3791(5)	6120(2)	37(1)
C(23)	4858(6)	-2851(6)	6339(3)	41(1)
C(24)	594(7)	-1061(6)	5903(3)	56(2)
C(25)	1639(8)	-4050(6)	5680(3)	54(2)
C(26)	5243(8)	-5154(6)	6039(3)	60(2)
C(27)	6502(7)	-2893(8)	6550(3)	62(2)
C(28)	2360(5)	-2941(4)	7845(2)	28(1)

**Anhang**

---

C(29)	529(6)	-2985(5)	8797(3)	34(1)
C(31)	2177(6)	-3322(5)	9020(3)	34(1)
C(32)	3265(6)	-3331(4)	8478(2)	31(1)
C(33)	-725(6)	-2463(6)	7643(3)	48(1)
C(34)	-971(7)	-2908(6)	9281(3)	57(2)
C(35)	2501(8)	-3628(6)	9773(3)	54(2)
C(36)	5077(6)	-3670(6)	8460(3)	51(2)