

Judith Binder

# Thermolysestudien an perphenylierten Cyclosilanen

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie  
erreicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer: Univ.-Prof. Frank Dieter Uhlig  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Graz

2011

Ich möchte mich bei meiner Familie und Freunden bedanken, die mir stets zugehört und mich unterstützt haben, meinem Betreuer für das spannende Thema und meinen Labor und besonders Bürokollegen, für das gute Arbeitsklima.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Grafikverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung und Literaturübersicht</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Eigene Arbeiten</b> .....	<b>6</b>
2.1 Synthese.....	6
2.2 Thermolyse .....	7
2.2.1 Ofenaufbau.....	7
2.2.1.1 Ofen einfacher Aufbau.....	7
2.2.1.2 Ofen erweiterter Aufbau.....	7
2.2.2 Ofenparameter .....	8
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>10</b>
3.1 Charakterisierung des Precursors .....	10
3.1.1.1 IR-Spektren.....	10
3.1.1.2 Thermoanalyse .....	12
3.2 Charakterisierung der Thermolyseprodukte .....	17
3.2.1 Charakterisierung Substrat- bzw. Folienbeschichtungen.....	17
3.2.2 Charakterisierung der amorphen Pulver aus Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> .....	17
3.2.2.1 GC-MS .....	17
3.2.2.2 Thermoanalyse .....	18
3.2.2.3 IR Spektren.....	22
3.2.2.4 Elementaranalyse .....	26
3.2.2.5 XRD.....	29
3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) / EDX - Analysen der Thermolyseprodukte .....	30
3.2.3.1 Pulverproben .....	30
3.2.3.2 Substratbeschichtungen .....	35
3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick .....	42
<b>4 Experimentelles</b> .....	<b>45</b>
4.1 Allgemeines.....	45
4.2 Synthese.....	45

---

4.2.1	Dekaphenylcyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ) .....	45
4.2.2	Octaphenylcyclotetrasilan ( $\text{Si}_4\text{Ph}_8$ ) .....	46
4.2.3	Di-o-Tolyl-dichlorsilan ( $\text{o-Tolyl}_2\text{SiCl}_2$ ) .....	46
4.2.4	Umsetzung $\text{Si(o-Tolyl)}_2\text{Cl}_2$ mit Li .....	47
4.3	Thermolyse .....	49
4.3.1	Durchführung Thermolyseversuche .....	49
4.3.2	Probenvorbereitung Thermolyse.....	50
4.3.2.1	Substratbeschichtungen .....	50
4.3.2.2	Pulverproben .....	50
4.3.2.3	Folienbeschichtungen .....	50
4.3.3	Ofenversuche - Übersicht der Thermolyseparameter-.....	51
4.3.3.1	Substratbeschichtung - Ofenparameter.....	51
4.3.3.2	Pulverproben - Ofenparameter .....	52
4.4	Charakterisierung der Proben .....	55
	<b>Grafikanhang.....</b>	<b>57</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>64</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bildung von Polycarbosilanen <sup>[5]</sup> .....	4
Abbildung 2: Strukturvorschlag für die amorphe Phase <sup>[7]</sup> .....	4
Abbildung 4: Darstellung perphenylierter Cyclosilane .....	6
Abbildung 5: Ofen einfacher Aufbau .....	7
Abbildung 7: schematische Darstellung des Heizprogrammes langsam.....	9
Abbildung 8: schematische Darstellung des Heizprogrammes schnell.....	9
Abbildung 9: IR-Spektrum von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> .....	10
Abbildung 10: Vergleich Banden Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> , Si <sub>4</sub> Ph <sub>8</sub> und Si <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub> .....	12
Abbildung 11: TGA/DSC von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> , Probe1 (alte Charge) .....	13
Abbildung 12: TGA/ MS von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> , Probe 1 (alte Charge).....	13
Abbildung 13: TGA/DSC von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> , Probe 2 (neue Charge) .....	15
Abbildung 14: TGA/ MS von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> , Probe 2 (neue Charge).....	15
Abbildung 15: TGA/DSC/ MS, Probe 22 (500°C, 1L/min Ar).....	19
Abbildung 16: TGA/DSC /MS, Probe 23 (600°C, 1L/min Ar).....	21
Abbildung 17: ATR-IR von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> ; thermolysiert bei a) 100°C, b) 200°C, c) 300°C und d) 400°C.....	22
Abbildung 18: Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> thermolysiert bei a) 100°C b) 200°C c) 300°C d) 400°C .....	22
Abbildung 19: Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> thermolysiert bei a) 500°C b) 600°C c) 700°C.....	23
Abbildung 20: ATR-IR von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> ; thermolysiert bei a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C.....	23
Abbildung 21: ATR-IR von Si <sub>5</sub> Ph <sub>10</sub> ; thermolysiert bei 700°C, sowie Referenzspektren .....	24
Abbildung 22 : Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> H <sub>z</sub> , Thermolyse bei a) 300°C , b) 400°C ; variierender Gasfluss .....	25
Abbildung 23: Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> H <sub>z</sub> , Thermolyse bei a) 500°C , b) 600°C ; variierender Gasfluss .....	25
Abbildung 24: Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> H <sub>z</sub> , Thermolyse bei 0L/min Ar; 100°C -700°C (von links nach rechts) .....	25
Abbildung 25: Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> H <sub>z</sub> , Thermolyse bei 1L/min Ar; 100°C-700°C (von links nach rechts) .....	25
Abbildung 26: C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> H <sub>z</sub> , 0L/min Ar.....	27

Abbildung 27: C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 0,2 L/min Ar .....	28
Abbildung 28 : C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 1 L/min Ar .....	28
Abbildung 29: C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 4L/min Ar.....	29
Abbildung 30: XRD Analyse, Probe 30 (700°C, 1 L/min Ar).....	29
Abbildung 31: SEM Aufnahme thermolysiertes Pulver, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar) .....	30
Abbildung 32: SEM Aufnahme thermolysiertes Pulver, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar) .....	31
Abbildung 33: Nebenprodukt, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar) .....	31
Abbildung 34: Nebenprodukt, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar) .....	32
Abbildung 35 :SEM Aufnahme, Probe 18 (750°C, 0 L/min) .....	32
Abbildung 36: Elementmapping, Rückstand, Probe 18 (750°C, 0 L/min).....	33
Abbildung 37: SEM Aufnahme, Probe 19 (750°C, 0 L/min) .....	34
Abbildung 38: Elementmapping Rückstand, Probe 19 (750°C, 0 L/min).....	34
Abbildung 39 a)SEM Aufnahme Schichtoberfläche ; b) EDX Analyse Zone 1 .....	35
Abbildung 40: Beschichtete Waver-Oberfläche, Probe 1 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ).....	36
Abbildung 41: EDX ,Probe 1 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Bereich qx4190.....	36
Abbildung 42: EDX, Probe 1 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Bereich qx4189.....	37
Abbildung 43: Beschichtete Wafer Oberfläche, Probe 2 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ) .....	37
Abbildung 44: EDX, Probe 2 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Zone 1 .....	38
Abbildung 45: EDX, Probe 2 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Zone 2 .....	38
Abbildung 46: Beschichtung auf Edelstahl, Probe 4 (700°C, ~1 L/min Ar) ...	39
Abbildung 47: EDX, Probe 5 (700°C, ~1 L/min Ar).....	39
Abbildung 48: EDX Probe 5 (700°C, ~1 L/min Ar), quantitative Auswertung Spektrum 2.....	40
Abbildung 49 : Beschichtung mit Precursorpulver, Probe 5 (750°C, 1L/min Ar).....	40
Abbildung 50: EDX Probe 5 (750°C, 1L/min Ar), Bereich qx4192 .....	41

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zuordnungsvorschläge IR Banden $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ <sup>[14]</sup> .....	11
Tabelle 2: Zusammensetzung $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ .....	14
Tabelle 3: Elementaranalyse der Thermolyseproben $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ .....	26
Tabelle 4: Ofenparameter Substratbeschichtung Si Wafer .....	51
Tabelle 5: Ofenparameter Substratbeschichtung Edelstahl Wafer .....	51
Tabelle 6: Ofenparameter Variation Gasfluss I.....	52
Tabelle 7: Ofenparameter Variation Gasfluss II .....	52
Tabelle 8: Ofenparameter Folienbeschichtung.....	53
Tabelle 9: Ofenparameter Variation Precursor .....	53
Tabelle 10: Ofenparameter Batteriematerial .....	53
Tabelle 11: Ofenparameter Vorversuche I.....	54
Tabelle 12: Ofenparameter Vorversuche II .....	54

## Grafikverzeichnis

Grafik 1: TGA/DSC/MS Helium $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 1 (alte Charge).....	58
Grafik 2: TGA/DSC/MS Sauerstoff $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 1 (alte Charge).....	58
Grafik 3: TGA/DSC/MS Helium $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 2 (neue Charge) .....	59
Grafik 4: TGA/DSC/MS Sauerstoff $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 2 (neue Charge) .....	60
Grafik 5: TGA/DSC/MS Probe 22.....	61
Grafik 6: TGA/DSC/MS Probe 23.....	62
Grafik 7 : XRD Analyse , Probe 5 (750°C, 1L/min Ar) .....	63

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Thermolyse perphenylierter Cyclosilane untersucht. Den Schwerpunkt bildete hierbei die thermische Zersetzung von Dekaphenylcyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ) unter Variation der Versuchsbedingungen. Die erhaltenen amorphen Pulver  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  bzw. Schichtproben wurden hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung, insbesondere Silizium- und Kohlenstoffgehalt betreffend, untersucht. Als Precursor wurde  $(\text{SiPh}_2)_5$  synthetisiert, charakterisiert und das Thermolyseverhalten über Infrarotspektroskopie sowie Thermogravimetrie und Differenzialthermoanalyse untersucht. Zur Herstellung der Pulver wurde der Precursor direkt in einen Röhrenofen eingebracht und unter Sauerstoffausschluss in Argon-Atmosphäre thermolysiert. Die Herstellung der Schichtproben erfolgte durch ein Dip-Coating Verfahren. Als Substrate dienten Silizium Waver, sowie Edelstahlplättchen. Die Thermolyse erfolgte in einem 3-Zonen Röhrenofen mit einem Arbeitsrohr aus Quarzglas. Sie wurde im Bereich von  $100^\circ\text{C}$  -  $750^\circ\text{C}$  bei einem Gasfluss von  $0,2 - 4 \text{ L/min}$  durchgeführt. Die durchschnittliche Haltezeit lag bei  $30 - 60 \text{ min}$

Die durch Thermolyse hergestellten amorphen Pulver bestehen hauptsächlich aus Silizium und Kohlenstoff. Nach Beginn der in der TGA detektierten Massestufe bei ungefähr  $500^\circ\text{C}$  liegt das Si:C Verhältnis zwischen  $1:1,8$  bis  $1:2,9$ . Die erhaltenen Pulver sind amorph und unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Optisch ist bis zu Thermolysetemperaturen von etwa  $300^\circ\text{C}$  eine leichte Gelbfärbung des Pulvers zu erkennen, bei weiterem Erhitzen kommt es zu einer Farbänderung über orangebraun nach metallisch schwarz. Des Weiteren kommt es ab etwa  $400^\circ\text{C}$  zu einem starken Ausgasen aus der Probe, wodurch diese eine poröse Struktur aufweist. Die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte wurden kondensiert und massenspektroskopisch untersucht. Als Hauptbestandteil konnte Triphenylsilan sowie weitere Phenylsilane und deren Fragmente detektiert werden. Biphenyl oder Naphtyl konnten nur in einem Fall und in geringen Mengen nachgewiesen werden. Der Vergleich der Infrarot Spektren der amorphen Pulverproben mit denen des Edukts zeigt dass bis etwa  $600^\circ\text{C}$  die Phenylschwingungen erhalten bleiben. Erst ab ca.  $700^\circ\text{C}$  fehlen diese Banden. Weiters ist in diesem Bereich auch die C-H Schwingung nicht mehr detektierbar. Zur weiteren Abklärung der Struktur der Proben erfolgte ein Vergleich mit Referenzspektren von Siliziumcarbid, Siliziumdioxid sowie Siliziumpulver. Es ist anzunehmen dass unter Brechen der Si-Si Bindung und Ausbildung neuer Si-C Bindungen, eine komplexe Netzwerkstruktur entsteht, in welche Graphit eingelagert ist. Eine teilweise Bildung von SiC konnte nicht nachgewiesen



werden, ist jedoch auch nicht auszuschließen. Die auf Substrate aufgetragenen Precursor Schichten bestehen nach der Thermolyse ebenfalls aus amorphen  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ . Sie weisen eine glatte, glasartige Oberfläche mit schwarzer Färbung auf. Es kommt teilweise zum Ablösen der Schichten sowie Rissbildung. Dies kann durch Überschreiten einer kritischen Schichtdicke oder aus mangelhaften Haftungseigenschaften resultieren. Die Zusammensetzung wurde qualitativ über energiedispersive X-Ray Analyse (EDX) bestimmt. Der Kohlenstoff und Siliziumgehalt verhalten sich vergleichbar zu den Pulverproben.

Als interessanter Nebeneffekt zeigte sich bei hoher Temperatur und niedrigem Gasfluss (750°C, 0 L/min Ar) die Bildung von kugelförmigen Partikeln als Nebenprodukt der Thermolyse. Eine genaue Strukturaufklärung der vorliegenden Substanzen konnte, auf Grund der schwierigen Isolierung derselben aus dem Gasstrom, nicht vorgenommen werden. Allerdings besteht die Vermutung, dass es sich hierbei um Agglomerate von Silizium Nanopartikeln handelt. An der weiteren Analyse wird gegenwärtig gearbeitet.

Es konnte gezeigt werden, dass die Thermolyse von perphenylierten Siliziumverbindungen als Precursor zu glasartigen, amorphen Pulvern bzw. Schichten führt. Es kommt zu einer Reduktion des Kohlenstoffanteiles im Vergleich mit dem Ausgangsstoff, allerdings nicht in dem Ausmaß wie es das in Vorversuchen beobachtete Abspalten der Phenylsubstituenten, unter Brechen der Si-Ph Bindung herbeiführen würde. Stattdessen kommt es scheinbar zu einer Reduktion des Phenylrestes zu Kohlenstoff bzw. Graphit. Weiters zeigt sich eine starke Abhängigkeit der gebildeten Produkte von den Thermolyseparametern, im Besonderen Temperatur und Gasfluss.

## 1 Einleitung und Literaturübersicht

Auf Grund des weltweit steigenden Energiebedarfs und gleichzeitigem Schrumpfen der fossilen Reserven, gewinnen erneuerbare Ressourcen immer mehr an Bedeutung. Eine Sonderstellung nimmt hierbei die Sonne mit ihren schier unendlichen Energiereserven ein. Auf diesem Grund erlebt die Photovoltaik – also die Umwandlung des Sonnenlichts in elektrischen Strom einen steten Aufwärtstrend. Waren während der letzten Hälfte des 20. Jahrhunderts Solarzellen aus monokristallinem Silizium der hauptsächlich verwendete Typ, so drängen mittlerweile doch immer stärker auch andere Zelltypen auf den Markt, welche bezüglich einer Reduktion der Produktionskosten und einer Verbesserung der Effizienz mit den gängigen Systemen konkurrieren. Neuere Systeme arbeiten mit polykristallinem Silizium bzw. mit Dünnschichttechnik. Hierzu wird geschmolzenes Silizium nach dem Erstarren in die benötigte Form geschnitten, oder es werden dünne Schichten von amorphem Silizium über PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) Verfahren gewonnen.<sup>[1]</sup> Für PECVD Verfahren ist Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) auf Grund seiner Verfügbarkeit sowie aus ökonomischen Gründen, der meistverwendete Precursor. Nachteilig ist, dass  $\text{SiH}_4$  bei Raumtemperatur gasförmig und auf Grund seiner Reaktivität schwierig zu handhaben ist.

Silizium ist weiters zugänglich durch die chemische oder elektrochemische Reduktion von Chlorsilanen oder über die thermische Zersetzung von offenkettigen oder cyclischen Silanen.<sup>[2]</sup> Diese sind die Wasserstoffverbindungen des Siliziums. Es sind endotherme Verbindungen, die in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser bei Raumtemperatur beständig sind. An der Luft entzünden Silane sich von selbst und verbrennen zu Siliziumdioxid und Wasser.<sup>[3]</sup> Es ist bekannt, dass höhere Hydrosilane mit der allgemeinen Struktur  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  oder cyclische  $-\text{[SiH}_2\text{]}_n-$  bei thermischer Zersetzung Silizium bilden.<sup>[2]</sup> Sie zerfallen beim Erhitzen in die Elemente.<sup>[3]</sup>



Allerdings liegt bei den meisten Hydrosilanen die Zersetzungstemperatur weit über dem Siedepunkt, wodurch sie ebenfalls als Gas verwendet werden müssen. Dies verkompliziert die Herstellung von Beschichtungen oder strukturierter Filme.<sup>[2]</sup>

Daher bleibt die Herstellung von Solarzellen kostenintensiv und ist im Fall von mono- und polykristallinem Silizium auf harte und unflexible Trägermaterialien beschränkt. Eine besondere Innovation wäre es daher ein Verfahren, unter Verwendung von besser

handhabbaren Precursoren, zu entwickeln um Silizium herzustellen, bzw. dieses über Dip - Coating und anschließende thermische Behandlung für verschiedene Oberflächen zugänglich zu machen. Eine Möglichkeit hierzu ist das Precursor - Thermolyse Verfahren. Hierbei werden anorganische Vorstufen in sauerstofffreier Atmosphäre zersetzt. Dieses Verfahren wird bereits erfolgreich zur Herstellung von amorphen bzw. kristallinen Schichten von Siliziumcarbid eingesetzt. Werden Polyorganosilane unter inerter Atmosphäre mit erhöhtem Druck erhitzt (siehe Abb. 1), kommt es zu komplizierten Umlagerungsreaktionen unter Insertion von Methylgruppen in das Grundgerüst.<sup>[4]</sup>

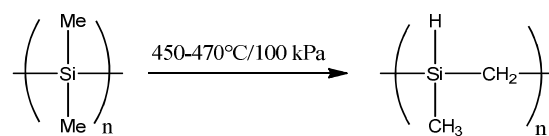


Abbildung 1: Bildung von Polycarbosilanen <sup>[5]</sup>

Dies führt über die Bildung von Polycarbosilanen, zu Siliziumcarbid. Die chemischen und anwendungstechnischen Aspekte dieser Reaktion wurden detailliert von Yajima beschrieben.<sup>[5]</sup> Am Beispiel von Polymethylcarbosilan wurde diese Reaktion von Chu untersucht.<sup>[6]</sup> Chu et al schlugen für die amorphe SiC Phase ein Netzwerk aus Si-C Ringen, wie in Abb.2 gezeigt vor.<sup>[7]</sup>

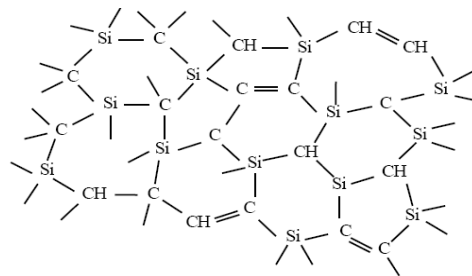


Abbildung 2: Strukturvorschlag für die amorphe Phase <sup>[7]</sup>

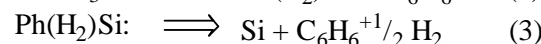
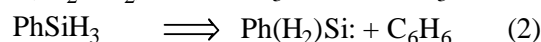
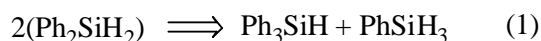
Ein anderer Ansatz wird von Fuchsbichler et.al beschrieben.<sup>[2]</sup> Dieser verwendete CPS (Cyclopentasilan) um amorphes Silizium zu bilden. Hierzu wurde CPS UV Licht ausgesetzt, was zur Polymerisation führt. Dieses gelatineartige Polymer wurde anschließend mit Graphit vermengt und bei 823K thermolysiert. Auf diese Weise konnte amorphes Silizium hergestellt werden, welches in der Batterietechnik Anwendung finden könnte.

Allerdings bleiben auch bei diesem Precursor Probleme mit der Handhabung. CPS entzündet sich an der Luft unter starker Licht- und Rauchentwicklung.<sup>[8]</sup>

In dieser Arbeit wurden die perphenylierten Analoga zu Cyclopentasilan, im speziellen Dekaphenylcyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ) als Precursoren getestet. Dekaphenylcyclopentasi-

lan wurde im Jahre 1921 von F. S. Kipping aus Dichlordiphenylsilan ( $\text{SiCl}_2\text{Ph}_2$ ) und Natrium dargestellt.<sup>[9]</sup> Als Nebenprodukte entstanden Octaphenylcyclotetrasilan ( $\text{Si}_4\text{Ph}_8$ ) und Dodekaphenylcyclohexasilan ( $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ ). Dekaphenylcyclopentasilan ist unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, sowie relativ reaktionsträge auf Grund der starken sterischen Abschirmung durch die Phenylreste. Es hat einen Schmelzpunkt von weit über  $300^\circ\text{C}$  wodurch die Thermolyse direkt mit dem Feststoff erfolgen kann. Dieser Precursor wurde weiters gewählt, da Ergebnisse aus Vorversuchen auf eine erfolgreiche Spaltung der Si-C Bindung hindeuteten.

Das auch die Verwendung von Phenylsilanen zur Herstellung von Silizium aussichtsreich ist, konnte 2001 von Holmes et al gezeigt werden.<sup>[10]</sup> In einem neuen Verfahren unter Verwendung superkritischer Flüssigkeiten wurden Silizium Nanowires in mesopörem Silika durch Zersetzung von Diphenylsilan in einer Hochdruckreaktionszelle hergestellt. Der Mechanismus der Bildung ist komplex und nicht alle Intermediate konnten definiert werden. Auf Basis der GC-MS Resultate ergibt sich folgender von Holmes vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der Silizium Nanowires:



**Abbildung 3: Mechanismus Bildung Silizium Nanowires aus Diphenylsilan** <sup>[10]</sup>

Angenommen wird eine Zersetzungsreaktion unter Umlagerungen wie in Gleichung 1 gezeigt, welches unter Eliminierung von Benzol zur Bildung von Silizium führt.<sup>[10]</sup>

Auch wenn es intensive Forschungen auf dem Gebiet des Precursor-Thermolyse Verfahrens mit Organosiliziumverbindungen gibt, stehen diese noch am Anfang. Vor allem bezüglich der phenylierten Systeme gibt es nur wenig Literatur.

## 2 Eigene Arbeiten

### 2.1 Synthese

Als Precursoren dienen arylierte Cyclosilane. Die Herstellung erfolgte über eine reduktive Kupplung von  $\text{SiCl}_2\text{Ph}_2$  mit Lithium (siehe Abb.4).

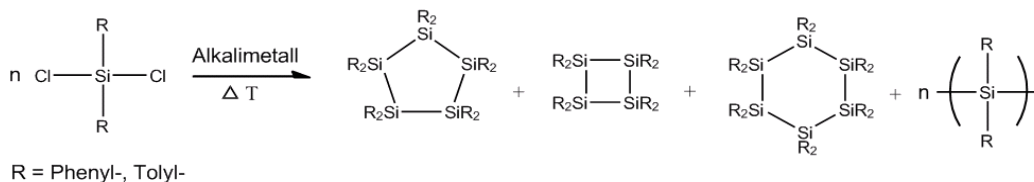


Abbildung 4: Darstellung perphenylierter Cyclosilane

Das Hauptprodukt der beschriebenen Synthese ist Dekaphenylcyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ). Dieses ist thermodynamisch begünstigt.<sup>[11]</sup> Als Nebenprodukte entstehen Octaphenylcyclotetrasilan ( $\text{Si}_4\text{Ph}_8$ ) sowie Dodekaphenylcyclohexasilan ( $\text{Si}_6\text{Ph}_{10}$ ). Durch Änderung der Reaktionsbedingungen, sowie Verwendung von Magnesium anstelle von Lithium wäre eine Erhöhung der Ausbeute an  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  gegenüber  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  möglich. Dies wird von Gilman et al. Beschrieben.<sup>[11]</sup> In dieser Arbeit wurde für alle Verbindungen der unter Punkt 4.2 angeführte Syntheseweg verwendet. Eine Auftrennung der Verbindungen erfolgte durch Ausnutzung ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Toluol, wobei das extrem schwerlösliche Dodekaphenylcyclohexasilan  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  nur in geringen Ausbeuten darstellbar ist und in dieser Arbeit keine Rolle spielt. Polymere Anteile wie Polydiphenylsilan entstehen ebenfalls während der Reaktion, diese wurden jedoch nicht isoliert.

Weiters wurde versucht analog zu den phenylierten Verbindungen über reduktive Kupplung von  $\text{Si}(\text{o-Tolyl})_2\text{Cl}_2$  mit Lithium, cyclische Silane mit o-Tolylsubstituenten herzustellen. Die Herstellung der Vorstufe  $(\text{o-Tolyl})_2\text{SiCl}_2$  erfolgte nach einer Standardvorschrift.<sup>[12]</sup> Die eigentliche Kupplungsreaktion mit Lithium, um die oben gezeigten Ringe herzustellen, war mit den verwendeten Reaktionsparametern nicht erfolgreich und wird in folgenden Arbeiten modifiziert wiederholt werden.

## 2.2 Thermolyse

Alle Thermolyseversuche wurden mit einem Röhrenofen der Firma CarboLite durchgeführt. Als Arbeitsrohr diente ein Quarzschlenkrohr.

### 2.2.1 Ofenaufbau

Für die Thermolyseversuche wurden zwei verschiedenen Aufbauten verwendet, je nach den Anforderungen der Versuche. Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten wurde der Gasfluss mittels zweier hintereinander geschalteten Gasflussmesser geregelt.

#### 2.2.1.1 Ofen einfacher Aufbau

Dieser Aufbau wurde verwendet wenn die entstehenden kondensierten Verbindungen keinen weiteren Analysen zugeführt werden sollten.

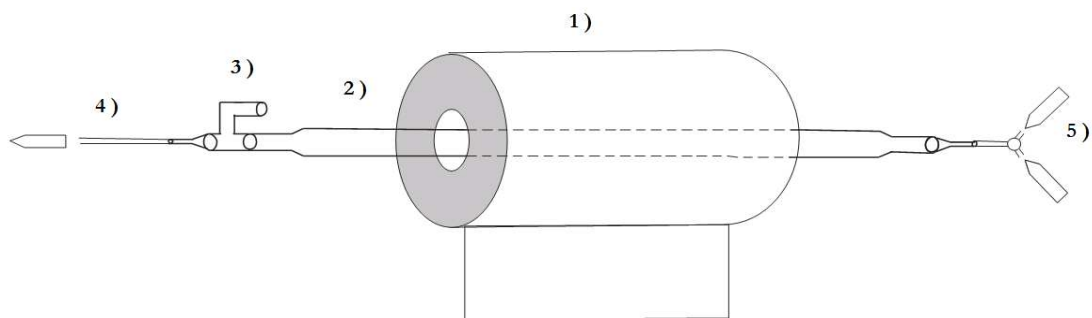


Abbildung 5: Ofen einfacher Aufbau

1. 3-Zonen Röhrenofen
2. Arbeitsrohr aus Quarzglas mit NS29 Schlenkabschlüssen
3. Verzweigung mit Anschluss für Manometer bzw. zur Gasentnahme
4. Gasableitung (Kunststoffschlauch)
5. 3-Wege Hahn (Ar oder Vakuum Anschluss)

#### 2.2.1.2 Ofen erweiterter Aufbau

Sollten die Kondensate der Thermolyse analysiert werden, wurde der erweiterte Aufbau verwendet. Dieser erwies sich auch bei Versuchen mit hohen Temperaturen als vorteilhaft, da hier durch den nachgeschalteten Rückflusskühler sowie die Kühlfalle, die Temperatur des Argonstromes gesenkt werden konnte, wodurch die Belastung für die Schlauchverbindung verringert wurde.

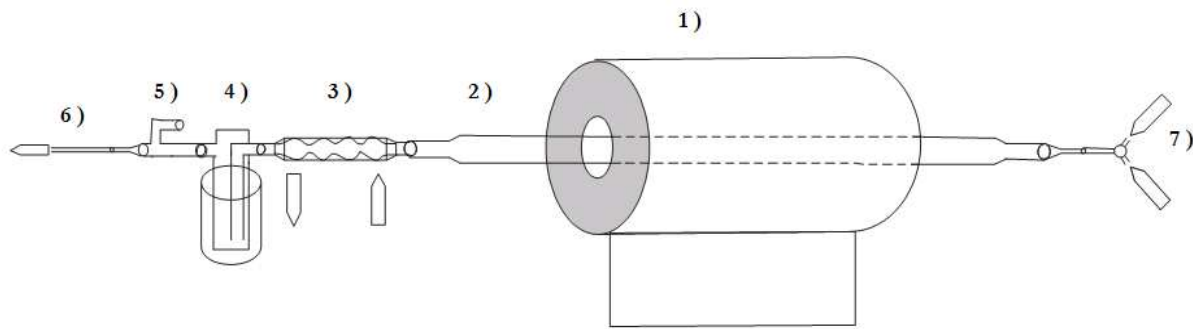


Abbildung 6 Ofen erweiterter Aufbau

1. 3-Zonen Röhrenofen
2. Arbeitsrohr aus Quarzglas mit NS29 Schlenkabschlüssen
3. Rückflusskühler
4. Kühlfalle
5. Verzweigung mit Anschluss für Manometer bzw. zur Gasentnahme
6. Gasableitung (Kunststoffschlauch)
7. 3-Wege Hahn (Ar oder Vakuum Anschluss)

### 2.2.2 Ofenparameter

Nachfolgend sind die Parameter der Thermolyse beschrieben, welche während der Versuche variiert wurden und einen Einfluss auf die gebildeten Produkte haben.

#### **Gasdurchflussmenge [L/min]:**

Die Gasdurchflussmenge wurde mittels einer selbst angefertigten Armatur im Bereich zwischen 0 und 4 L/min geregelt. Bei den Vorversuchen war eine genaue Messung nicht möglich. Hier wurde mit einem mäßigen Gasfluss gearbeitet, ausreichend um Luftsauerstoff während der Probeneingabe in den Ofen auszuschließen, aber gleichzeitig ohne dass es zu einer Verwirbelung der Pulverproben kam. Dies entspricht ca. einem Fluss von 1 bis 2 L/min. Wurde unter "stehender Ar- Atmosphäre" gearbeitet wurde dies an der Armatur direkt nach dem Einbringen der Probe in den Ofen geregelt.

### Temperaturprofil [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]:

Die Heizrate wurde am Ofen programmiert. Wurde die Probe in den kalten Ofen eingebracht und mittels Programm aufgeheizt wird dies bei der Versuchsbeschreibung als "langsameres Aufheizen" bezeichnet.

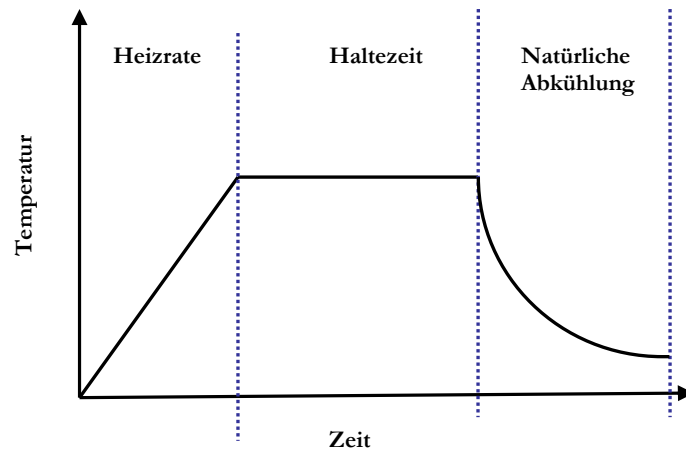


Abbildung 7: schematische Darstellung des Heizprogrammes langsam

In den meisten Fällen wurde erst der Ofen bis zum Erreichen der Setpoint Temperatur erhitzt und erst dann die Probe eingebracht, wodurch diese in wenigen Sekunden die gewünschte Temperatur erreichte.

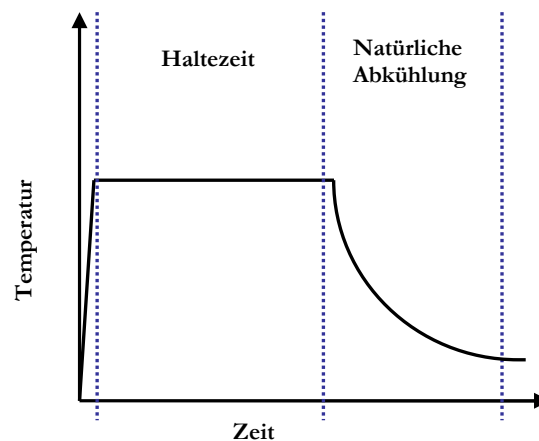


Abbildung 8: schematische Darstellung des Heizprogrammes schnell

### Thermolysetemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]:

Die Temperatur der Thermolyse wurde manuell am Ofen programmiert. Sie wurde mit einem Temperaturfühler kontrolliert. Die Messung ergab dass sich bei mäßigem Gasstrom ( $\sim 1\text{-}2\text{ L}/\text{min}$ ) eine Abweichung zum angezeigten Wert von etwa  $+30^{\circ}\text{C}$  ergibt.



### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Charakterisierung des Precursors

Dekaphenylcyclopentasilan ist ein farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von über 400°C. Es ist leicht löslich in THF, Benzol, Dichlormethan und Cyclohexen.. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten wurden von den vorhandenen Substanzen ( diese stammten aus früheren Versuchen) sowie von den selbst synthetisierten Verbindungen Spektren aufgenommen, wobei vor allem das IR-Spektrum eine sehr gute Charakterisierung des Precursors sowie eine Unterscheidung der Ringsysteme ermöglicht.

##### 3.1.1.1 IR-Spektren

Für den aromatischen Substituenten findet man im Bereich von 3100 bis 3000cm<sup>-1</sup> die Aryl-H-Valenzschwingung, zwischen 2000-1600 cm<sup>-1</sup> zeigen sich schwache Ober- und Kombinationsschwingungen. Ab etwa 1600 - 1500 cm<sup>-1</sup> findet man die C=C Valenzschwingungen. Der "fingerprint " Bereich zeigt sich in etwa von 1250-950 cm<sup>-1</sup>. Darunter erscheinen bei 900-680 cm<sup>-1</sup> die C-H Deformationsschwingungen (out of plane) welche Auskunft über den Substitutionsgrad am Phenylring geben. <sup>[13]</sup>

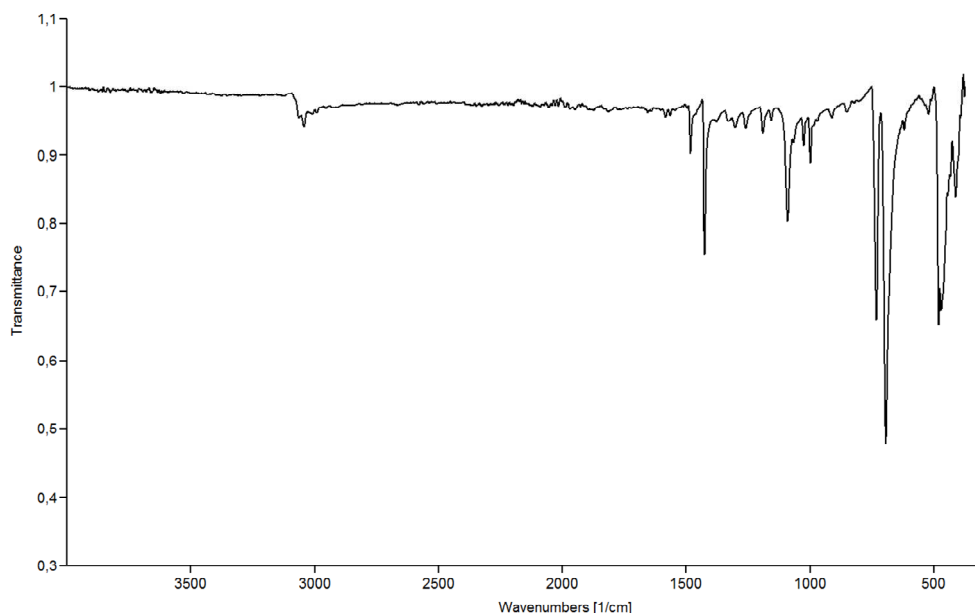


Abbildung 9: IR-Spektrum von Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>

Bei 3058 cm<sup>-1</sup> sowie 3044 cm<sup>-1</sup> sieht man die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der aromatischen C-H Gruppe. Die Banden bei 1957 cm<sup>-1</sup>, 1882 cm<sup>-1</sup>, 1816 cm<sup>-1</sup>, 1770 cm<sup>-1</sup> und 1650 cm<sup>-1</sup> können Kombinationstönen zugeordnet werden.

Bei  $1582\text{ cm}^{-1}$  sieht man die symmetrische Deformationsschwingung, bei  $1564\text{ cm}^{-1}$  die asymmetrische Streckschwingung des Phenylsubstituenten. Die Bande bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  kann der "rocking" Schwingung, die Bande bei  $1426\text{ cm}^{-1}$  der Deformationsschwingung von  $\text{C}_6\text{H}_5$  zugeordnet werden. <sup>[14]</sup>

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnungsvorschlag
3058	$\nu_{\text{as}}\text{ CH}$
3044	$\nu_{\text{s}}\text{ CH}$
1957	Kombinationstöne
1882	Kombinationstöne
1816	Kombinationstöne
1770	Kombinationstöne
1650	Kombinationstöne
1582	$\delta_{\text{as}}\text{C}_6\text{H}_5$
1564	$\nu_{\text{as}}\text{ C}_6\text{H}_5$
1480	$\rho\text{ C}_6\text{H}_5$
1426	$\delta\text{ C}_6\text{H}_5$
1306	$\nu\text{ SiSi}$
1257	$\rho\text{ CH}$
1190	$\nu_{\text{s}}\text{ CH}$
1155	$\delta\text{ CH}$
1090	$\delta\text{C}_6\text{H}_5 + \nu\text{ SiC}$
1025	$\delta\text{CH} + \nu\text{ SiSi}$
998	: $\nu_{\text{as}}\text{ C}_6\text{H}_5$
970	$\tau\text{CH}$
913	$\tau\text{CH}$
850	: $\text{SiSi}$
733	$\omega\text{ CH}$
695	$\gamma\text{C}_6\text{H}_5^*$
	$\nu_{\text{as}}\text{ CH} + \nu\text{ SiC}$
485	: $\gamma\text{SiSiSi}$

Tabelle 1: Zuordnungsvorschläge IR Banden  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  <sup>[14]</sup>

Die symmetrischen Schwingungen des Phenylringes sind bei  $1089\text{ cm}^{-1}$  gegeben, während sich die antisymmetrischen Schwingungen des Phenylringes bei  $1004\text{ cm}^{-1}$  und  $998\text{ cm}^{-1}$  zeigen. Bei  $733\text{ cm}^{-1}$  liegt eine Bande der symmetrischen CH Deformation vor.

Bei  $485\text{ cm}^{-1}$  kann die  $\gamma\text{-SiSiSi}$ -Schwingung beobachtet werden. <sup>[14]</sup> Eine Charakterisierung der Ringsysteme kann über die IR Spektren der Verbindungen erfolgen, da diese im Bereich  $360\text{ cm}^{-1}$ -  $300\text{ cm}^{-1}$  unterschiedliche Bandenmuster aufweisen.  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  zeigt eine Bande bei  $331\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  zwei Banden bei  $345$  und  $325\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  drei Banden bei  $345$ ,  $335$  sowie  $321\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 10).

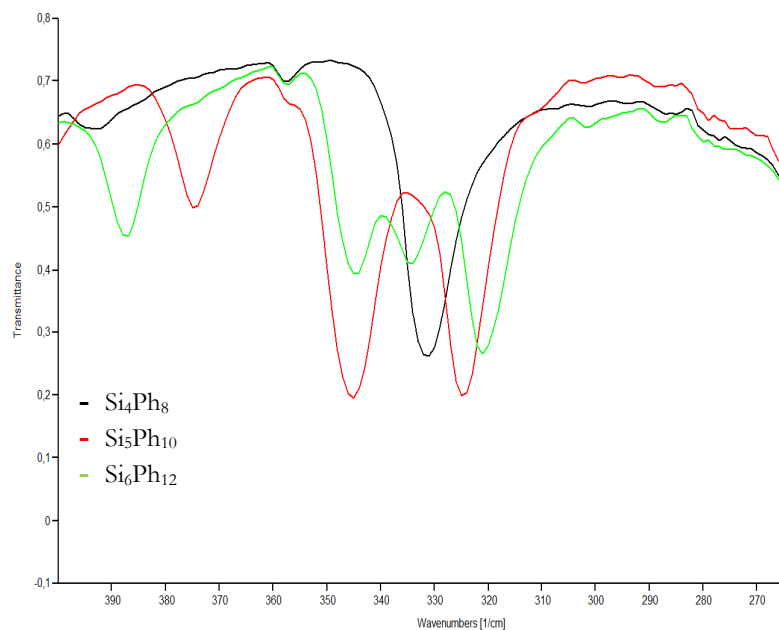


Abbildung 10: Vergleich Banden Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub> und Si<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub>

In den folgenden Versuchen wurde nur mit Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub> gearbeitet. Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub> sowie Si<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub> wurden nur in geringen Mengen synthetisiert und der Thermolyse zugeführt, wodurch die Datenmenge nicht ausreichend aussagekräftig für eine Auswertung ist.

### 3.1.1.2 Thermoanalyse

Es wurden zwei Precursorproben thermoyanalytisch vermessen. Probe 1 ist hierbei die Probe, welche auch in den Thermolyseversuchen verwendet wurde. Da bekannt ist, dass durch Lichteinwirkung eine Polymerisation des Precursors eintreten kann, wurde diese ältere Probe mit einer neu synthetisierten (Probe 2) verglichen. Probe 1 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>) wurde am Institut für anorganische Chemie hergestellt. Sie wurde vor Licht geschützt aufbewahrt. Es handelt sich um einen schwach weiß-gelblichen Feststoff, das IR-Spektrum ist obenstehend wiedergegeben. Es kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass die Probe leichte Verunreinigungen von Polydiphenylsilan enthält. Daher wurde auch das selbst synthetisierte Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub> als Probe 2, thermoanalytisch vermessen. Die Synthese dieser Probe erfolgte wie unter Punkt 4.2.1 beschrieben. Es handelt sich um einen farblosen Feststoff, welcher allerdings in allen Banden mit dem IR-Spektrum von Probe 1 übereinstimmt. In den Thermolyseversuchen mit dem Röhrenofen wurde Probe 1 verwendet (wenn nicht anders angegeben)

## Probe1

Wie in Abb. 11 zu erkennen ist, kommt es anfänglich in der TGA-Kurve zu einer Massenzunahme, welche aus der Kondensation von Restfeuchte in der Messapparatur resultiert. Die DSC Kurve zeigt hier in Korrelation einen endothermen Peak. Die eigentliche Massestufe befindet sich zwischen 283-541°C und rührt von der Zersetzung (eventuell am Beginn mit überlagertem Schmelzpeak) der Probe her. Es kommt zu einer Masseabnahme von 87.09 %. Ab dieser Massestufe ist auch eine Zunahme von Kohlenstoff zu beobachten (siehe Abb.12).

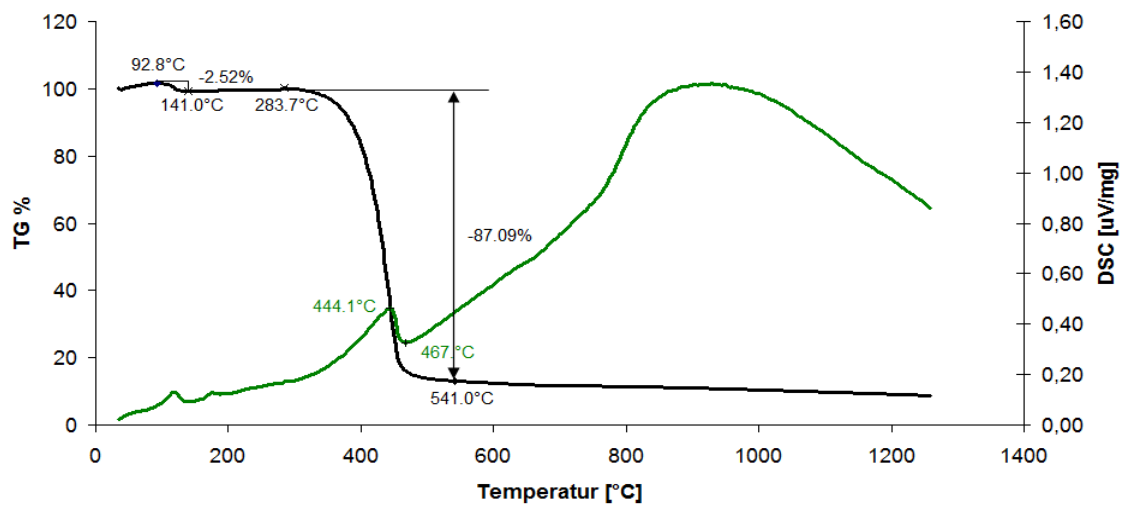


Abbildung 11: TGA/DSC von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe1 (alte Charge)

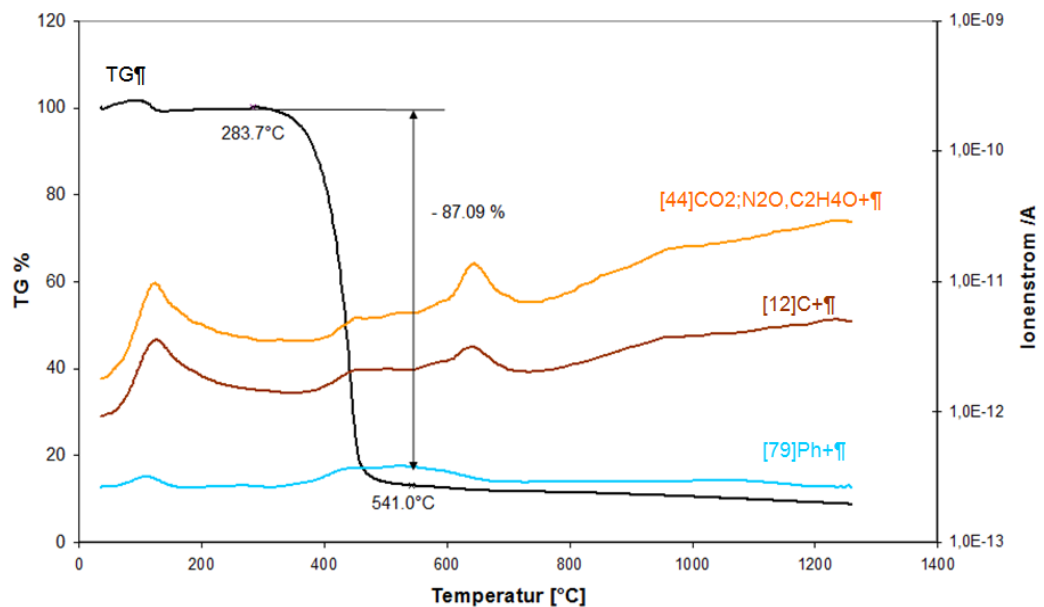


Abbildung 12: TGA/ MS von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 1 (alte Charge)

Die Werte für Kohlenstoff und Kohlendioxid laufen parallel und dienen einander als Kontrolllinien. Die ansteigende Kohlenstofflinie muss nicht ausschließlich von Zersetzungsprodukten stammen, sondern kann auch durch sich niederschlagenden Ruß gebildet werden.

$\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  setzt sich wie in Tabelle 2 beschrieben zusammen. Würden alle 10 Phenylringe ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) während der Thermolyse abgespalten, würde dies einem Masseverlust von 84,59% entsprechen. Dies würde im Bereich der beobachteten Massestufe liegen. Allerdings ist der Peak für die Phenylreste relativ schwach ausgeprägt (siehe Abb.12). Produkte aus den Phenylradikalen, wie Biphenyl konnten nicht in größeren Mengen nachgewiesen werden. Die gesamte Analyse mit allen Bruchstücken welche über das Massenspektrometer nachgewiesen wurden befindet sich im Anhang (siehe Grafik 1)

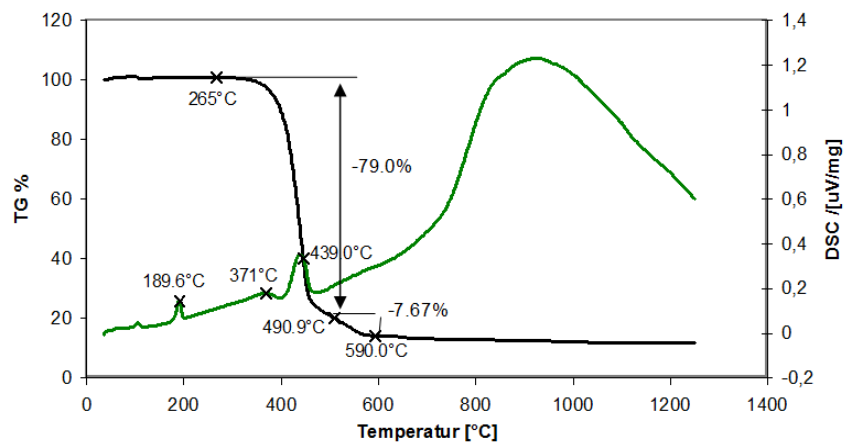
Element/Verbindung	MW [g/mol]	Anteile [%]	
$\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$	911,48	100	
Si	28,085	15,4	
C	12,01	79,06	$(\text{C}_6\text{H}_5)_{10}: \Sigma = 84,59\%$
H	1,0076	5,54	

Tabelle 2: Zusammensetzung  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$

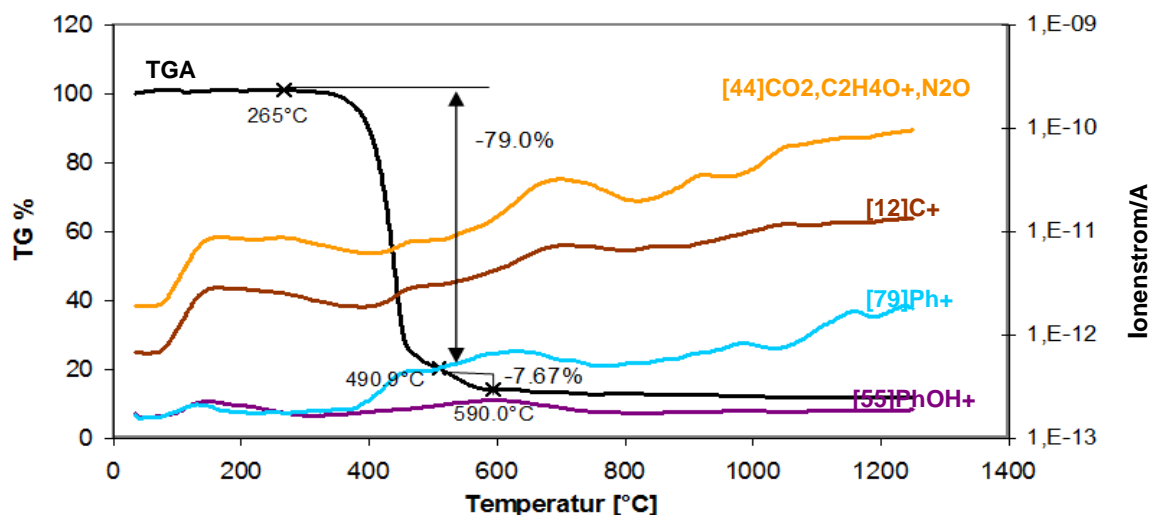
Nach der Thermolyse bleibt ein weißer Rückstand, dieser wird der Pyrolyse mit 75-80% Sauerstoff (Rest Helium) zugeführt. Hierbei kommt es zur Verbrennung des Kohlenstoffes der sich vermutlich in Form von Ruß während der Thermolyse niedergeschlagen hatte (siehe Anhang, Grafik 2)

## Probe 2

Bei Probe 2 ist eine 3-stufige Zersetzung zu beobachten (siehe Abb.13), wobei sich bei 189°C eine siliziumhaltige Verbindung verflüchtigt (siehe Anhang, Grafik 3). Bei den zwei folgenden Stufen könnte es sich um einen vorgelagerte Kristallisationspeak handeln, welche vor dem Schmelzen der Komponente erscheinen. Der eigentliche Massepeak erscheint zwischen 265-590°C. Es kommt zu einer 2-stufigen Masseabnahme von insgesamt 86,67%. Dieser Wert liegt wie schon bei Probe 1 leicht über dem Wert, welcher aus der Abspaltung aller Phenylsubstituenten resultieren würde.

Abbildung 13: TGA/DSC von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 2 (neue Charge)

Die MS-Analyse zeigt zwischen 815-859°C Schwankungen in der  $\text{H}_2$  Linie. Es wird also scheinbar in kleinen Mengen Wasserstoff frei bzw. kommt es zu Si-H Reaktionen. Des Weiteren sind deutlich Phenylbruchstücke zu erkennen (siehe Abb. 14) welche ab der Massestufe auftreten. Weiters ist ein Phenolpeak der 2.ten Zersetzungsstufe nachgelagert welcher sich vermutlich aus der Restfeuchtigkeit der TGA Apparatur und den Phenylresten gebildet wird. Hierfür spricht auch das Absinken der  $\text{H}_2\text{O}$  Linie, vorgelagert zum Phenolpeak.

Abbildung 14: TGA/ MS von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , Probe 2 (neue Charge)

Das MS zeigt Bruchstücke von Diphenylsilan, was mit der Thermolyse im Röhrenofen in Einklang steht (siehe Punkt 3.2.2.1) Wie bei Probe 1 steigt mit der Temperatur auch die Kohlenstofflinie an, was für eine mögliche Spaltung des Phenylringes spricht.

Nach der Thermolyse wurde die Probe der Verbrennung zugeführt, wobei sich kaum Masseveränderungen ergeben (siehe Anhang, Grafik 4).

Durch die thermoanalytische Analyse sollten neben der Betrachtung des Thermolysevorgangs, auch Aussagen über eine mögliche Polymerisation des Precursors während der Lagerung getroffen werden. Dies sollte über den Vergleich von Probe 1 (alte Charge) und Probe 2 (neu synthetisiert) erfolgen. Der scharfe Schmelzpunkt von Probe 1 weist auf ein reines Produkt hin, jedoch ist es ebenso möglich, dass sich dieser Peak aus mehreren überlagerten zusammensetzt. Das verstärkte Auftreten von Phenylbruchstücken bei Probe 1 kann auch aus der Kopplung des TGA Gerätes mit dem Massenspektrometer entstehen. Diese erfolgt über eine etwa 1 Meter lange dünne Kapillare, in welcher sich Phenylsilane leicht niederschlagen können, und so nicht in die Messung eingehen. Allgemein verhalten sich beide Proben bei der Thermolyse sehr ähnlich. Daher ist eine Aussage welche der beiden Proben reiner bzw. weniger stark polymerisiert ist schwierig.

## 3.2 Charakterisierung der Thermolyseprodukte

### 3.2.1 Charakterisierung Substrat- bzw. Folienbeschichtungen

Substrat, bzw. Folienbeschichtungen wurden nur mit SEM und EDX vermessen. Siehe Abschnitt 3.2.3

### 3.2.2 Charakterisierung der amorphen Pulver aus $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$

Die thermolytische Zersetzung des Precursors im Röhrenofen resultiert in der Bildung von amorphen Pulvern der formalen Zusammensetzung  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ . Diese sind glasartig und je nach Thermolysetemperatur stark porös oder pulverförmig. Mit Ansteigen der Thermolysetemperatur kommt es zu einer Farbänderung des anfänglich weißen Precursors über gelb nach rotbraun zu schwarz-metallisch. Die Pulver sind unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Die Analyse erfolgte daher durch Infrarot-Spektroskopie, XRD sowie Elementaranalysen um die Zusammensetzung aufzuklären. Probenvorbereitung siehe Abschnitt 4.3.2.2. Ab ca. 400 °C kommt es bei der Thermolyse zu einer starken Rauchentwicklung wenige Sekunden nach dem Hineingeben der Probe in den Ofen. Die kondensierten Thermolyseabgase wurden mittels GC-MS untersucht.

#### 3.2.2.1 GC-MS

Als Hauptkomponente des Kondensats konnten bei den untersuchten Proben Phenylsilane identifiziert werden. Den größten Anteil macht hierbei Triphenylsilan mit bis zu 65% aus, resultierend aus einer Spaltung des Silizium-Ringsystems. Als weiteres Fragment konnte Diphenylsilan festgestellt werden. Eine Abspaltung von Phenylsilanen ist für das angestrebte Erhöhen des Siliziumanteils ungünstig, da so Silizium in Form flüchtiger Komponenten im Gasstrom entfernt wird. Da jedoch ein Rückstand im Ofen verbleibt kann eine komplette Spaltung in flüchtige Arylsilane ausgeschlossen werden. Stattdessen scheint es durch die Abspaltungen zur Ausbildung eines amorphen Netzwerks  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  unterschiedlicher Zusammensetzung zu kommen.

Bei den Parametern 500°C, 0L/min Argon, konnte neben Triphenylsilan auch in kleinen Mengen (ca.9%) Biphenyl sowie Naphthalin (1,3%) detektiert werden. Diese Fragmente würden für die gewünschte Abspaltung der Phenylreste sprechen. Bei dieser Pulverprobe konnte auch in der Elementaranalyse der bislang höchste Siliziumgehalt nachgewiesen werden (33%)



### 3.2.2.2 Thermoanalyse

Zum besseren Verständnis der Vorgänge während der thermolytischen Zersetzung wurden zwei bereits thermolytierte Proben (siehe Punkt 4.3.3.2, Probe 22 und 23) durch TGA/DSC mit gekoppeltem Massenspektrometer vermessen.

#### **Probe 22 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, 500°C, 1L/min Ar)**

Auf Grund der großen Anzahl an auftretenden Fragmenten ist das gesamte Spektrum mit TGA/DSC sowie MS wiedergegeben (siehe Abb.15). Bei den Stufen um 400°C handelt es sich um Messartefakte. Bei der auftretenden Massestufe zwischen 460°C und 765°C von -7% kommt es zu einer Zersetzung des Phenylsubstituenten, welcher anschließend ab 900°C/1000°C mit dem Restsauerstoff innerhalb der Messapparat-temperatur verbrennt. Weiters kommt es zu einer Entstehung von Wasserstoff H<sub>2</sub> während der Massestufe. Dies geht einher mit einer Zunahme der Wasserlinie, welches aus der Reaktion von H<sub>2</sub> mit Restsauerstoff resultiert. Weiters wird gebildetes CO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub> reduziert. Es kommt zu Rußbildung. Das DSC zeigt endotherme und exotherme Reaktionen im Bereich des Phenyl Peaks. Bei der anschließenden Verbrennung (siehe Anhang, Grafik 5) mit Sauerstoff kommt es zu einer deutlichen Masseabnahme welcher aus der Verbrennung des während der Thermolyse gebildeten Kohlenstoffs resultiert. Im Bereich zwischen 860 bis 1200°C erscheinen in der DSC Kurve zwei kleine exotherme Reaktionen. Weiters kommt es zu einer leichten Massezunahme, obwohl aus der C- Linie ersichtlich ist, dass CO<sub>2</sub> gebildet wird, was zu einer Masseabnahme führen müsste. Es wäre möglich, dass es in diesem Bereich in geringem Maße zur Bildung von Siliziumdioxid kommt. Nach der Verbrennung bleibt im Platin Tiegel eine kleine Menge einer glasartigen, leicht violett gefärbten Substanz.<sup>1</sup>

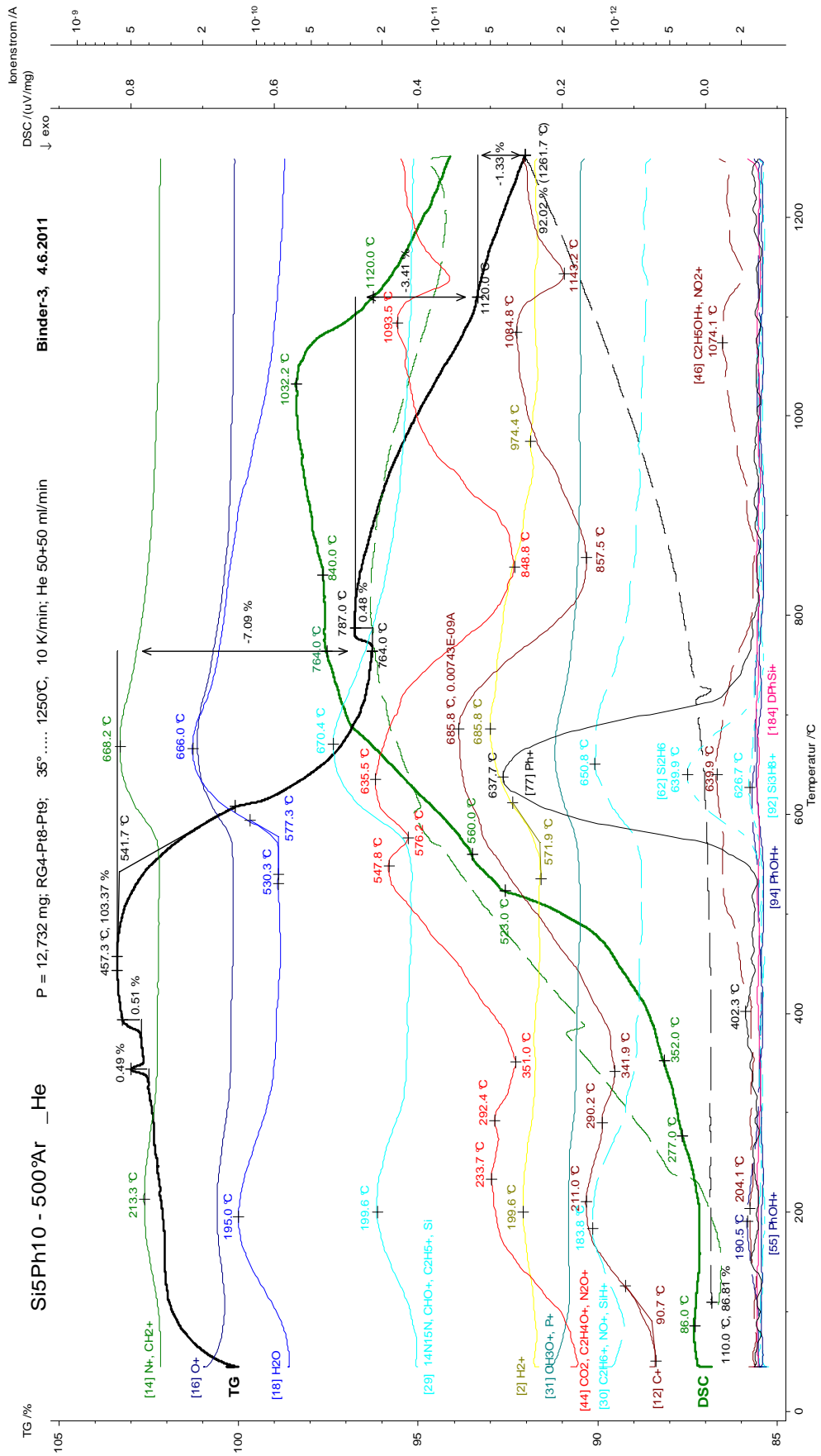


Abbildung 15: TGA/DSC/ MS, Probe 22 (500°C, 1L/min Ar)

**Probe 23 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, 600°C, 1L/min Ar)**

Die TGA/DSC und MS Analyse sind in Abb. 16 wiedergegeben. Es kommt nur zu einem geringen Masseverlust, was darauf hindeutet, dass die Reduktion bzw. Abspaltung der Phenylsubstituenten bei dieser Probe bereits größtenteils abgeschlossen ist. Dies ist auch daran ersichtlich, dass der Phenylpeak weitaus weniger ausgeprägt ist als bei Probe 1. Bei der Verbrennung mit Sauerstoff (siehe Anhang, Grafik 6). Ab ca. 550°C kommt es zur Verbrennung von Ruß. Es folgen zwei exotherme Reaktionen bei 900°C und ca. 1050 °C, die einer Bildung von SiO<sub>2</sub> bzw. SiC zugeordnet werden könnten. Bei ca. 1100°C kommt es zu einer weiteren Stufe. Diese Massenabnahme sollte der Bildung von CO<sub>2</sub> zuzuordnen sein.

Durch die TGA Analyse konnte gezeigt werden, dass bis zu 600°C in der Probe noch Phenylreste vorhanden sind. Problematisch erweist sich das Vorhandensein von Luft sowie Restfeuchtigkeit in der Apparatur, wodurch es unweigerlich zu Reaktionen mit der Probe kommt. Bei beiden Proben wurde nach der Verbrennung ein glasartiger leicht farbiger Rückstand gefunden, welcher gegenwärtig untersucht wird<sup>1</sup>. Auf diese Art wäre es möglich über die Masseverluste auf den Siliziumgehalt rückzuschließen, welcher nach der Thermolyse in der Probe vorliegt. Für die Bildung von reinem SiO<sub>2</sub> ist die festgestellte Massenzunahme am Ende der Verbrennung nicht ausreichend. Sollte es während der Thermolyse des Precursors zur Bildung von Siliziumcarbid kommen, ließe sich eine leichte Massenzunahme dadurch erklären, dass SiC eine passivierende Deckschicht aus SiO<sub>2</sub> ausbildet. Durch diese kommt es zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität, wodurch eine weitere Oxidation von Siliziumcarbid erst bei Temperaturen von über 1600°C eintritt.

<sup>1</sup> Die Probenrückstände wurden an die TU Chemnitz zur weiteren Analyse gesandt. Interessanterweise kam es nach den Messungen zum Brechen des Platintiegels, als dieser gesäubert wurde. Dieser zeigte sich als völlig versprödet. Eventuell kommt es während der Messung zu einer Legierungsbildung von Silizium und Platin.

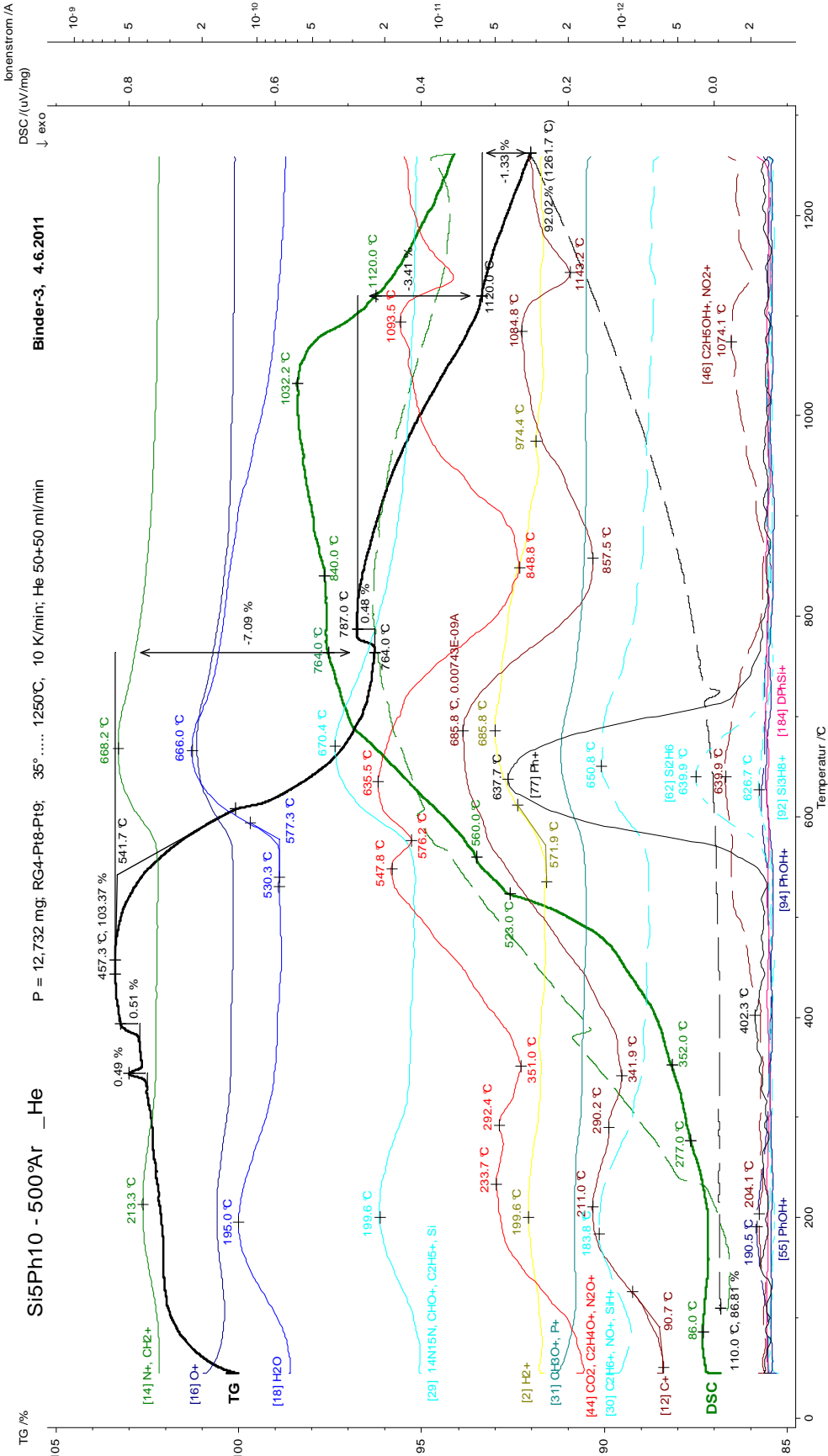


Abbildung 16: TGA/DSC /MS, Probe 23 (600°C, 1L/min Ar)

### 3.2.2.3 IR Spektren

Bei der Thermolyse unter Argon bis 400°C bleiben alle charakteristischen Banden erhalten. Dies steht in Einklang mit den Daten der TGA Analyse. Die Schwingungen der Phenylgruppe sind noch deutlich vorhanden. Bei 400°C zeigt sich eine Abschwächung der Intensität der Banden (siehe Abb.17). Optisch zeigt sich ab 300°C eine Gelbfärbung des Thermolyseproduktes (Abb.18)

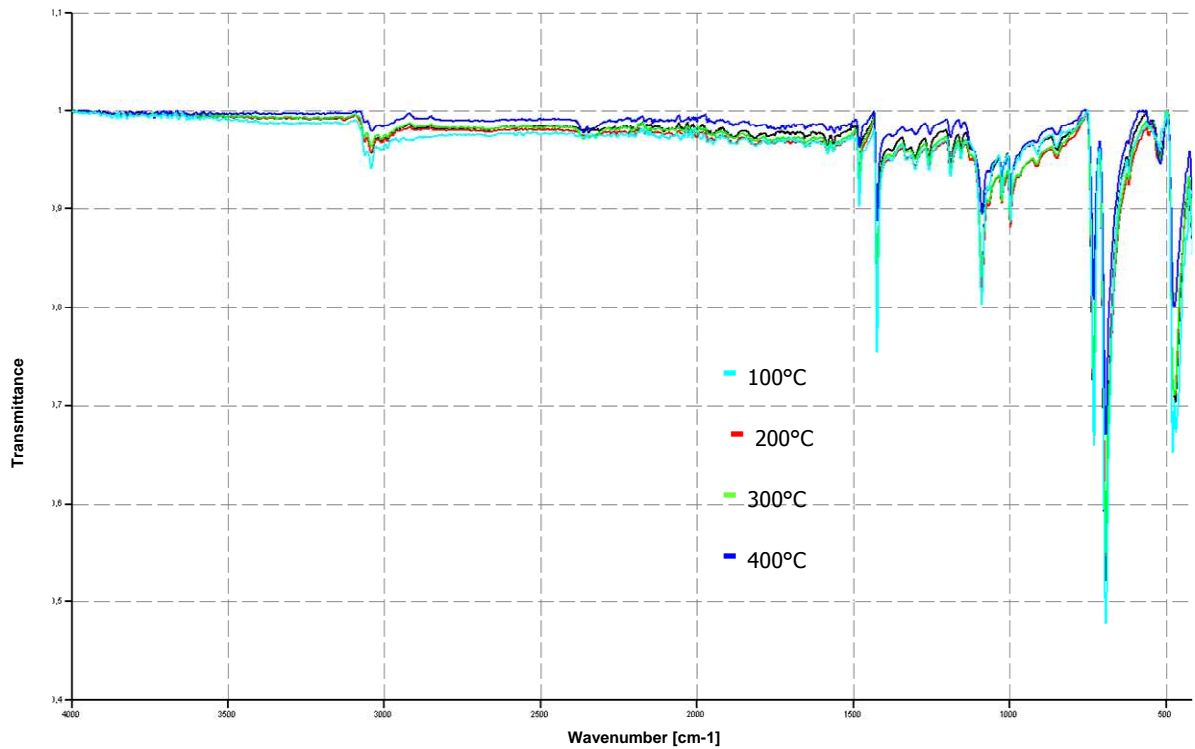


Abbildung 17: ATR-IR von Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>; thermolysiert bei a) 100°C, b) 200°C, c) 300°C und d) 400°C

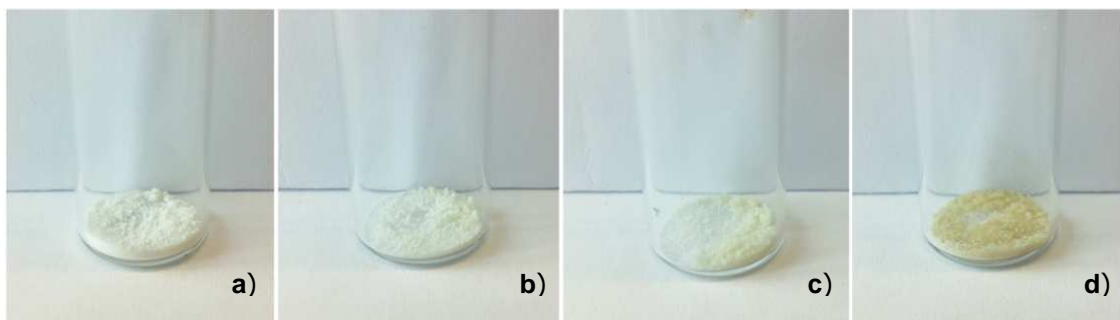


Abbildung 18: Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub> thermolysiert bei a) 100°C b) 200°C c) 300°C d) 400°C

Bei höherer Thermolysetemperatur kommt es zu einer Farbänderung der Proben von gelb über braun nach schwarz-metallisch. (Abb.19) Weiters scheint es ab 400°C zu einem starken Ausgasen aus der Probe zu kommen wodurch sich eine poröse Struktur ausbildet. Die ATR-IR Spektren weichen von der Ausgangsverbindung ab. (siehe Abb.20)

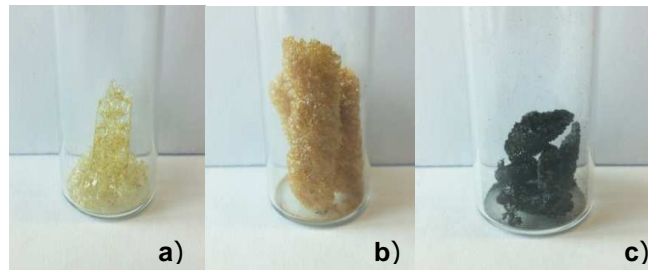


Abbildung 19:  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  thermolysiert bei a)  $500^\circ\text{C}$  b)  $600^\circ\text{C}$  c)  $700^\circ\text{C}$

Der Vergleich der unterschiedlichen Temperaturen zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Banden der C-H Schwingung sowie des Phenylrings. Erstaunlich ist in diesem Fall jedoch, dass die Phenylschwingung bis  $600^\circ\text{C}$  erhalten bleibt. Dies spricht für die Stabilität des Systems. Erst bei  $700^\circ\text{C}$  kann davon ausgegangen werden, dass in der amorphen Struktur keine Phenylreste mehr vorhanden sind.

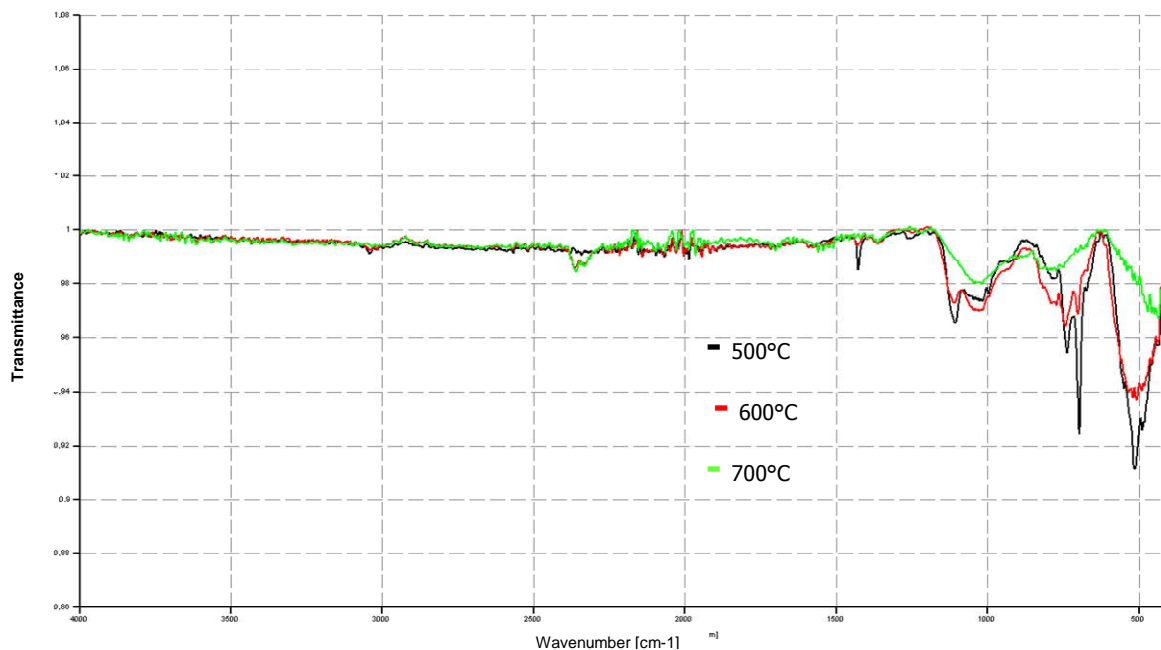
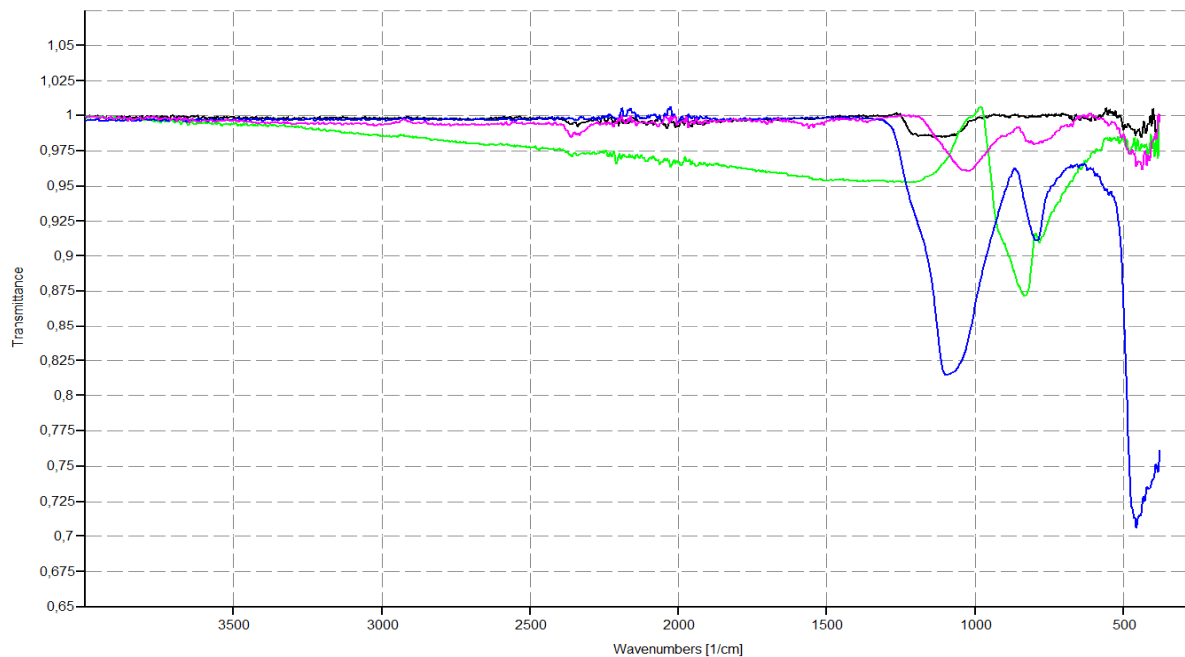


Abbildung 20: ATR-IR von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ; thermolysiert bei a)  $500^\circ\text{C}$ , b)  $600^\circ\text{C}$ , c)  $700^\circ\text{C}$

Da die Struktur der Pulverproben unbekannt und mit den vorhandenen Analysemethoden nicht aufklärbar ist, wurde versucht mit Hilfe von Referenzspektren ein Vergleich anzustellen. Hierfür wurde  $\text{SiO}_2$  (100 mesh; 99,7%), SiC (100 mesh) sowie Silizium Pulver (88 micron, 99,995%) käuflich erworben und auf gleiche Art wie das thermolysierte Pulver mittels ATR-FT-IR Spektroskopie vermessen. Die Referenzproben wurden nicht vorbehandelt, sondern vermessen wie sie geliefert wurden.



**Abbildung 21: ATR-IR von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , thermolysiert bei  $700^\circ\text{C}$ , sowie Referenzspektren**

Siliziumdioxid zeigt eine starke Absorption bei  $1110\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ , Siliziumcarbid bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  [16]. Reines Silizium ist im IR transparent, jedoch erscheint eine Absorption die durch oberflächliche Oxidation entsteht. Das thermolysierte Pulver zeigt Absorptionen die im Bereich aller drei Referenzspektren liegen (siehe Abb. 21). Vor allem im Bereich unter  $500\text{ cm}^{-1}$  ähneln sich die Spektren der Siliziumreferenz und des thermolysierten Pulvers. Allgemein zeigt der Vergleich der Banden des thermolysierten Pulvers mit den Referenzspektren keine deutliche Übereinstimmung. Auf Grund der Banden zwischen  $1180\text{-}630\text{ cm}^{-1}$  kann eine Bildung von Si-O Bindungen nicht ausgeschlossen werden. Eine völlig inerte Arbeitsweise ist auf Grund des Ofenaufbaus nicht möglich. Zum Einbringen der Probe (im Ar-Gegenstrom) muss kurzzeitig das System geöffnet werden. Weiters ist das verwendete Argon 5.0 nicht völlig sauerstofffrei.

Die Ansicht der IR-Spektren sowie der optische Vergleich der thermolysierten Proben untereinander zeigt, dass der Gasfluss einen Einfluss auf die Thermolyseprodukte hat. Bis ca.  $400^\circ\text{C}$ , vor Auftreten der Massestufe die durch die TGA-Analyse identifiziert werden konnte ist dieser Einfluss gering, bzw. optisch nicht erkennbar (siehe Abb.22). Ab  $500^\circ\text{C}$  (Abb.23, Abb.24, Abb.25) kommt es zu einem deutlichen Abweichen der Farbe des Thermolyseproduktes wenn unter stehender Argon-Atmosphäre gearbeitet wird. Anders als zu erwarten wäre, ist nicht die Probe mit dem höchsten Gasfluss (hier  $4\text{ L/min}$ ) die dunkelste – also jene bei der die Thermolyse am weitesten fortgeschritten scheint.

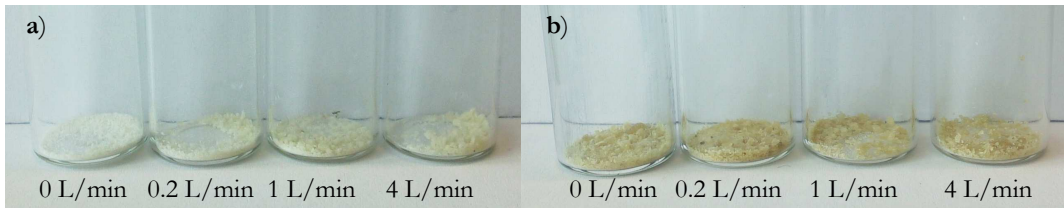


Abbildung 22 :  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ , Thermolyse bei a)  $300^\circ\text{C}$  , b)  $400^\circ\text{C}$  ; variierender Gasfluss

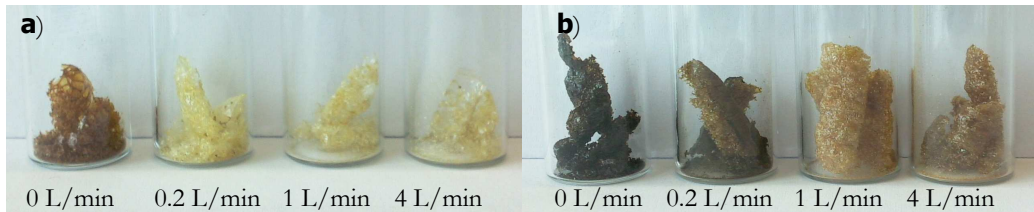


Abbildung 23:  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ , Thermolyse bei a)  $500^\circ\text{C}$  , b)  $600^\circ\text{C}$  ; variierender Gasfluss

Dies wäre durch einen schnelleren Abtransport der Reaktionsgase erklärbar. Das Ausbleiben dieser Beobachtung spricht dafür, dass noch ein anderer Mechanismus bei der Bildung der Thermolyseprodukte zum Tragen kommen muss. Hierfür spricht auch das Auftreten feiner Partikel im Gasstrom beim Spülen mit Argongas (siehe Punkt 3.2.3.1).



Abbildung 24:  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ , Thermolyse bei  $0\text{L}/\text{min}$  Ar;  $100^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$  (von links nach rechts)



Abbildung 25:  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ , Thermolyse bei  $1\text{L}/\text{min}$  Ar;  $100^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$  (von links nach rechts)



### 3.2.2.4 Elementaranalyse

In Tabelle 3 sind die Elementaranalysen der Thermolyseproben  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  zusammengefasst. Die Daten sind nicht als Absolutwerte zu verstehen. Teilweise gab es auf Grund von Problemen bei der Verbrennung (Analyse C-Gehalt) stark schwankende Werte. Deutlich wird diese Problematik bei dem Messwert 700°C, 0L/min Ar, hier wurde kein Silizium im Rückstand detektiert. Daher sollte der C-Anteil in dieser Probe deutlich höher liegen. Gerade bei Proben die bei hoher Temperatur thermolysiert wurden scheint die Verbrennung mit Sauerstoff bei der Elementaranalyse sehr fehlerbehaftet, da sie nicht immer vollständig erfolgt. Angegeben wurde der Mittelwert aus drei Messungen. Der Si-Gehalt kann mit einer Abweichung von  $\pm 1\%$  angegeben werden.

C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	Si-Gehalt [%]	T [°C]	Gasfluss [L/min]
79,06	5,53	15,4	Edukt ( $\text{Si}_3\text{Ph}_{10}$ )	
78,57	5,50	-	100	0
78,30	5,38	-	100	0,2
78,30	5,38	-	100	1
77,67	5,40	13	200	0
77,67	5,40	13	200	0,2
77,67	5,40	13	200	1
77,67	5,40	13	200	4
76,47	5,28	13	300	0
77,54	5,39	13	300	0,2
77,54	5,39	13	300	1
77,54	5,39	13	300	4
74,38	5,03	23	400	0
76,15	5,16	10	400	0,2
76,68	5,13	10	400	1
75,91	5,16	10	400	4
59,55	3,58	33	500	0
68,69	4,11	24	500	0,2
68,89	4,20	24	500	1
69,41	4,16	24	500	4
50,55	2,91	19	600	0
60,19	3,09	24	600	0,2
66,53	3,25	19	600	1
66,53	3,25	19	600	4
62,07	2,17	0	700	0
61,29	2,24	17	700	1
61,29	2,24	17	700	4

Tabelle 3: Elementaranalyse der Thermolyseproben  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$

Der Einfluss des Gasflusses wird bei Vergleich der Werte deutlich. Hier kommt es zu stärksten Schwankungen. Bei 500°C kann der höchste Siliziumgehalt der gesamten Testreihe beobachtet werden (33%). Das Ansteigen des Si-Gehalts geht einher mit einem

Absinken des Kohlenstoffgehalts, jedoch fällt dieser nie unter ca. 60 %, wodurch klar wird, dass es nicht zu einer sauberen Abspaltung der Phenylsubstituenten kommt.

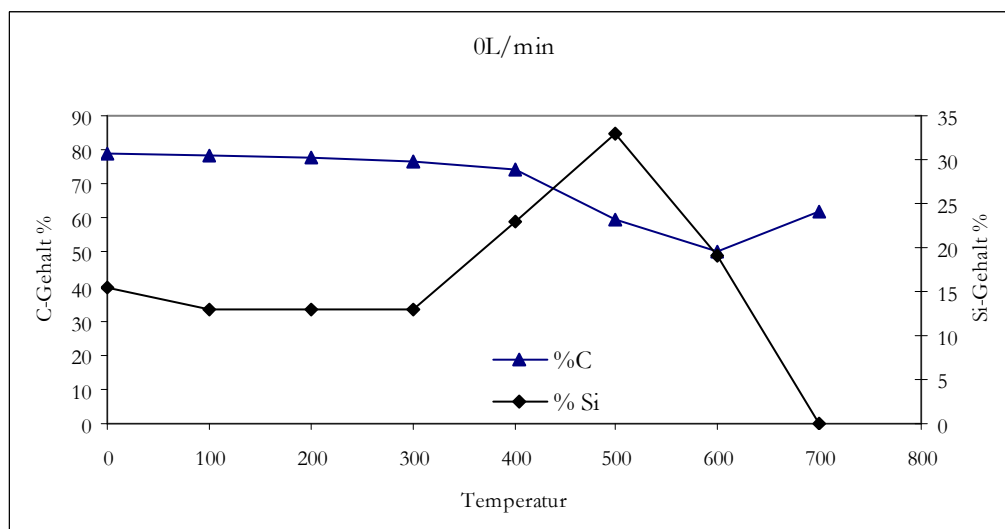


Abbildung 26: C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 0L/min Ar

In Abbildung 26. ist der C- und Si-Gehalt bei stehender Argonatmosphäre dargestellt. Die Thermolyse bei 700°C unter stehender Argonathmosphäre zeigt starke Abweichungen zum Rest der Testreihe. Hier wird zwar der höchste Si Gehalt der Versuchsreihe detektiert, allerdings kommt es auch zu großen Schwankungen. Als Nebenprodukt der Thermolyse kommt es zur Bildung von kugelförmigen Partikeln im Gasstrom, bei denen es sich um Silizium Nanopartikel handeln könnte. Siehe Abschnitt 3.2.3.1. Der relativ hohe Kohlenstoffgehalt resultiert vor allem aus der Bildung von Kohlenstoff/Graphit, d.h. die verwendeten Parameter (Temperatur, Gasdurchflussrate,..) führen nicht in jedem Fall zu den von uns in den Vorversuchen beobachteten Brechen der Si-Ph-Bindung unter Bildung von Silizium. Stattdessen wird der Phenylsubstituent bis zum Kohlenstoff/Graphit reduziert. Sofern die organischen Bestandteile sich im Verlaufe der Thermolyse zum Graphit zersetzen, ist dessen Entfernung nahezu unmöglich.

Auch bei schwachem Gasfluss (0.2 L/min) wird das Maximum des Siliziumgehalts bei 500°C festgestellt (Abb.27). Der Wert liegt deutlich über dem Siliziumgehalt der Ausgangsverbindung. Dies könnte darauf hindeuten, dass es zu Beginn der Massestufe teilweise zu dem gewünschten Abspalten der Phenylreste kommt, jedoch nicht in dem Ausmaß wie für eine Bildung von ausreichend reinem Silizium nötig wäre. Hierfür spricht auch das Ergebnis der MS-Analyse, bei welcher bei 500°C Biphenyl und Naphthalin in kleinen Mengen nachgewiesen werden konnten. Eventuell wäre es möglich

durch optimale Einstellung der Parameter bei 500°C einen noch höheren Siliziumgehalt zu erreichen

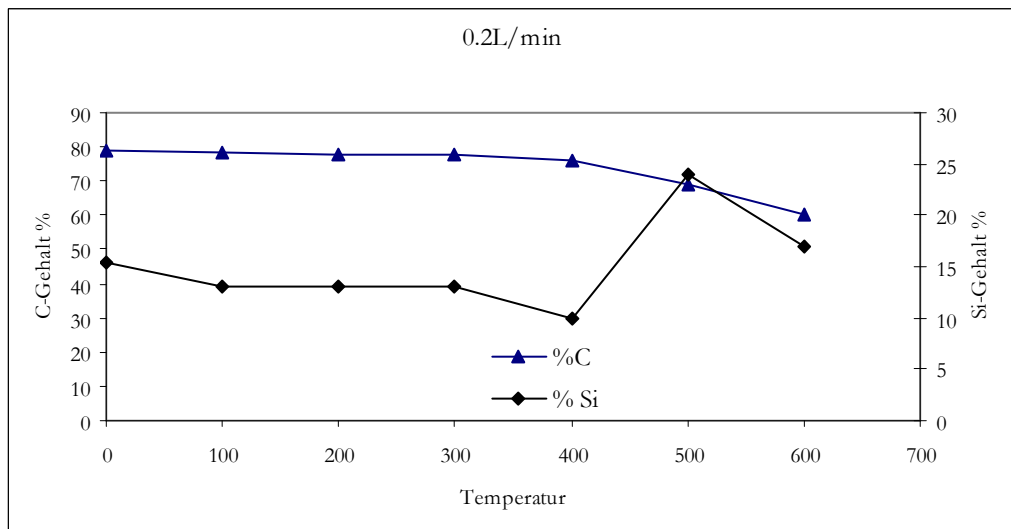


Abbildung 27: C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 0,2 L/min Ar

Der Verlauf des Silizium und Kohlenstoffgehalts sind annähernd gleich für 1L/min und 4L/min (Siehe Abb.28 und Abb.29) Es scheint kein Unterschied zwischen mäßigem und starken Gasfluss zu bestehen. Wieder wird der höchste Si-Gehalt bei 500°C erreicht.

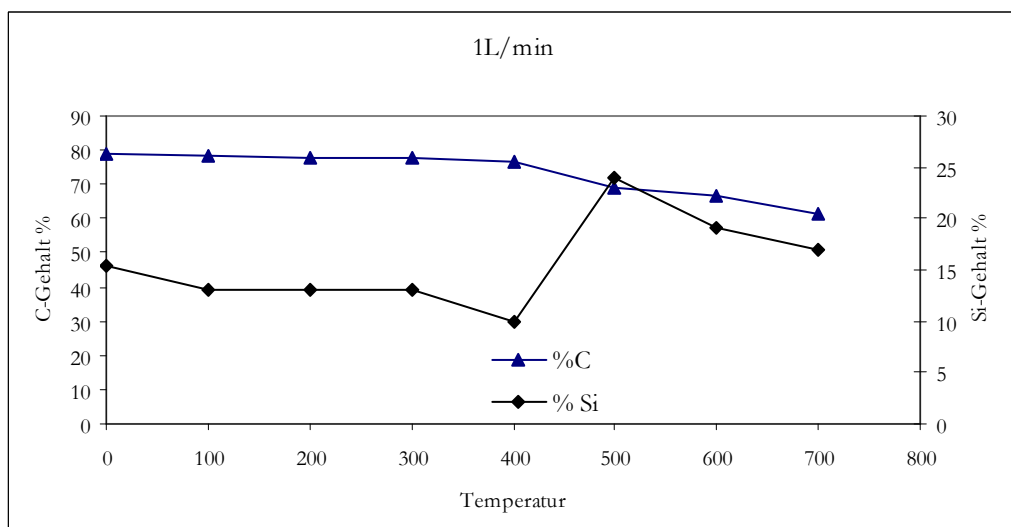


Abbildung 28 : C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 1 L/min Ar

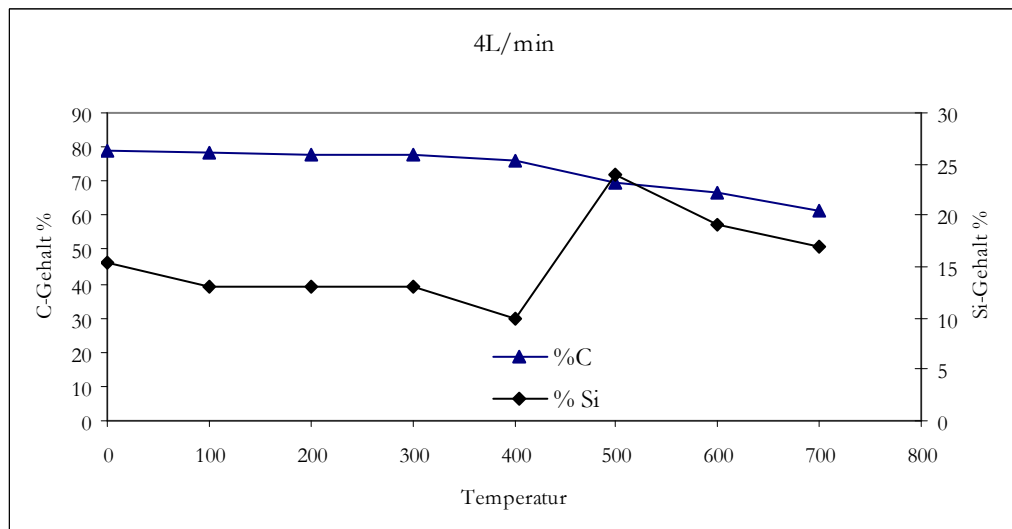


Abbildung 29: C und Si- Gehalt der thermolysierten Pulver SixCyHz, 4L/min Ar

### 3.2.2.5 XRD

Da die thermolysierten Pulverproben rein amorph wirken, wurde eine XRD der Probe 30 mit den Reaktionsparametern (700°C, 1L/min Ar) durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass diese vollständig amorph ist und eine Aufklärung der Struktur auf diesem Wege nicht möglich ist (siehe Abb.30)

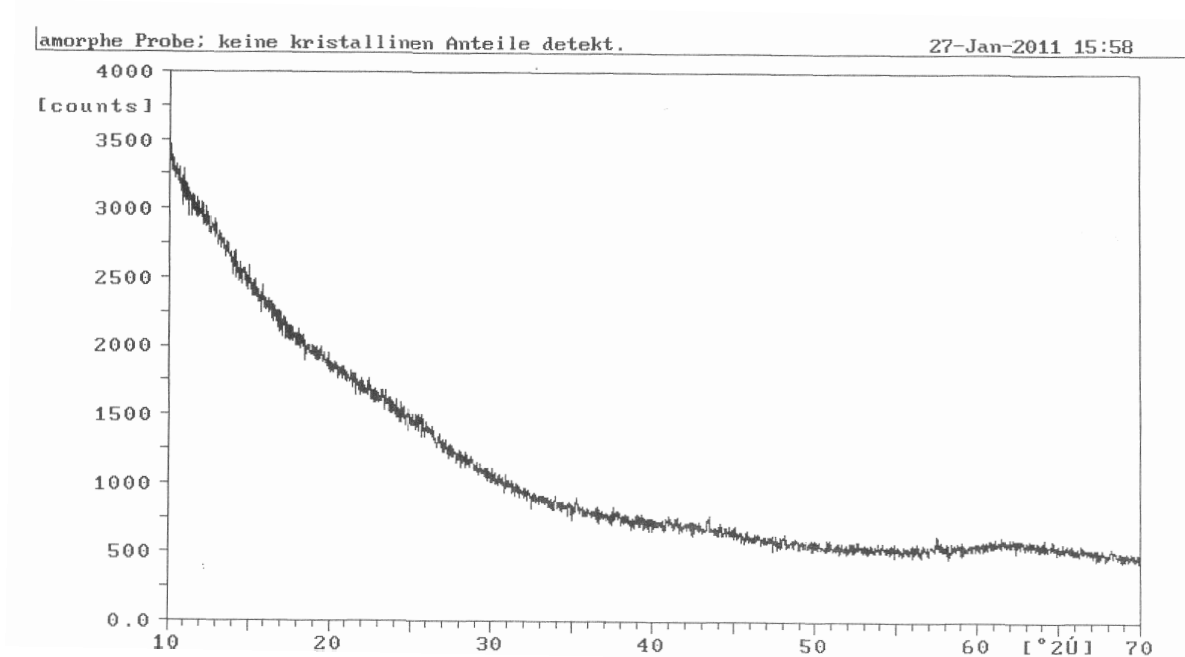


Abbildung 30: XRD Analyse, Probe 30 (700°C, 1 L/min Ar)

### 3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) / EDX - Analysen der Thermolyseprodukte

Für SEM Analysen wurden die Proben vor der Messung mit Gold besputtert. Wurde bei den Pulverproben auf das Sputtern verzichtet, beobachtet man eine leichte Aufladung der Oberfläche. Eine Analyse des kugelförmigen Rückstandes, welcher unter bestimmten Thermolyseparametern entsteht wurde an der TU Chemnitz durchgeführt. Die Schichtproben wurden zum Teil in Graz am Zentrum für Elektronenmikroskopie (FELMI) vermessen, sowie am Institut für anorganische Technologie der TU Graz. Alle EDX Analysen sind nur qualitativ zu verstehen, auf eine quantitative Auswertung muss auf Grund der Zusammensetzung der thermolysierten Proben verzichtet werden. Durch den enthaltenen Kohlenstoff kommt es zu einer Messunsicherheit in den EDX Analysen, welche sich in Abweichungen des Kohlenstoffgehalts vom tatsächlichen Wert äußert.

#### 3.2.3.1 Pulverproben

Die amorphen Pulverproben wurden in gemörserter Form vermessen. Auf eine EDX Messung wurde für die Pulver größtenteils verzichtet, da auf dem Probetisch eine Kohlenstofffolie als Untergrund verwendet wird, welche die Ergebnisse zu stark beeinflussen würde. In Abb. 31 ist die SEM Aufnahme eines typischen Ofenrückstandes (Probe 32, 750°C, ~1L/min Ar) gezeigt. Dieser erscheint glasartig (siehe Abbildung 32) jedoch in der Zusammensetzung homogen.

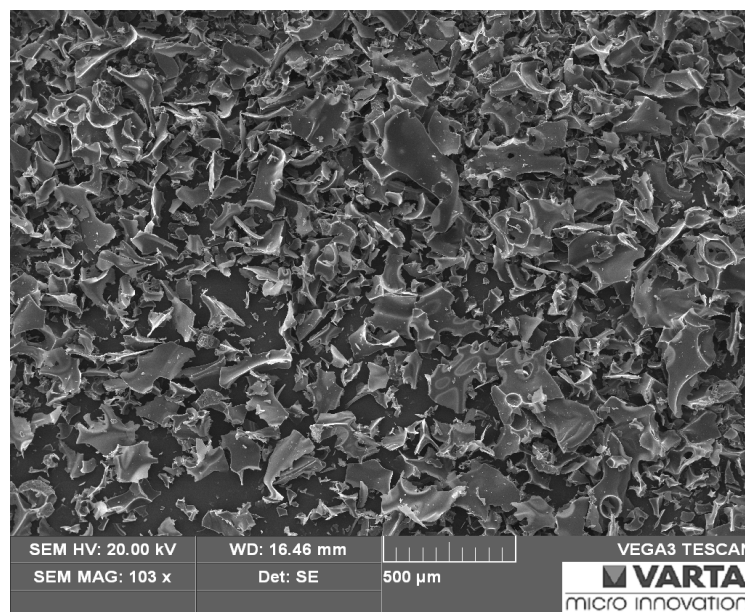


Abbildung 31: SEM Aufnahme thermolysiertes Pulver, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar)

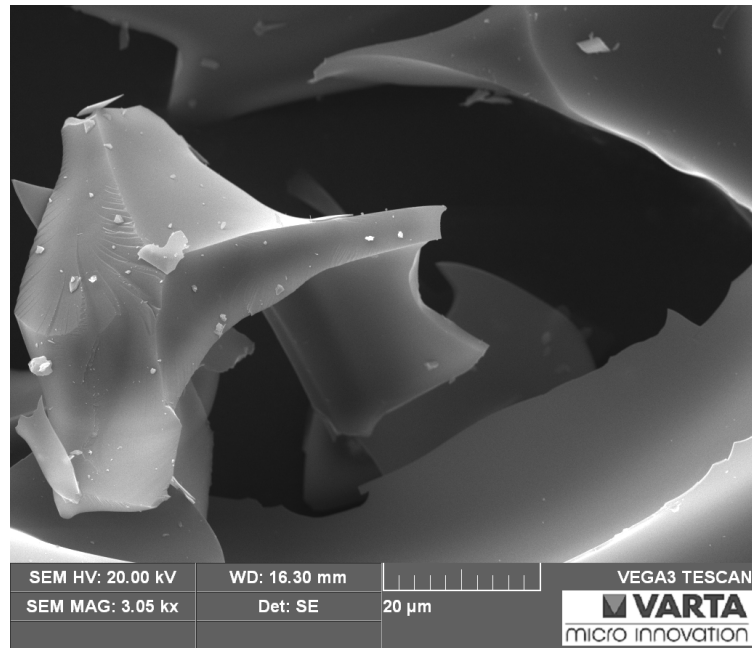


Abbildung 32: SEM Aufnahme thermolysiertes Pulver, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar)

Erstaunlicherweise entsteht Thermolyse unter stehender Argon Atmosphäre neben dem in Abb.32 gezeigten Pulver ein Nebenprodukt. Dieses wurde in der Kühlfalle aufgefangen, bzw. auf einer im Gasstrom eingebrachten Folie niedergeschlagen. Das SEM dieser gelbbraun gefärbten, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung ist in Abb. 33 gezeigt.

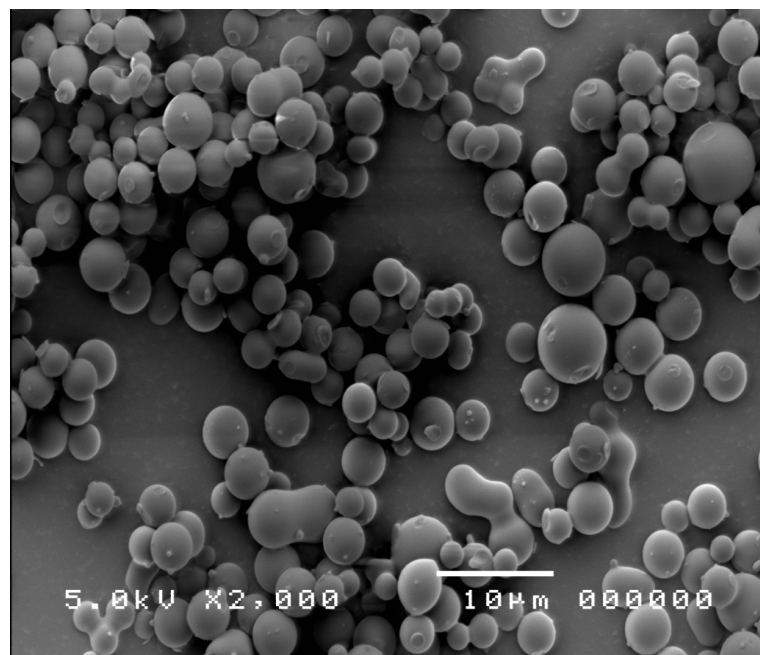


Abbildung 33: Nebenprodukt, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar)

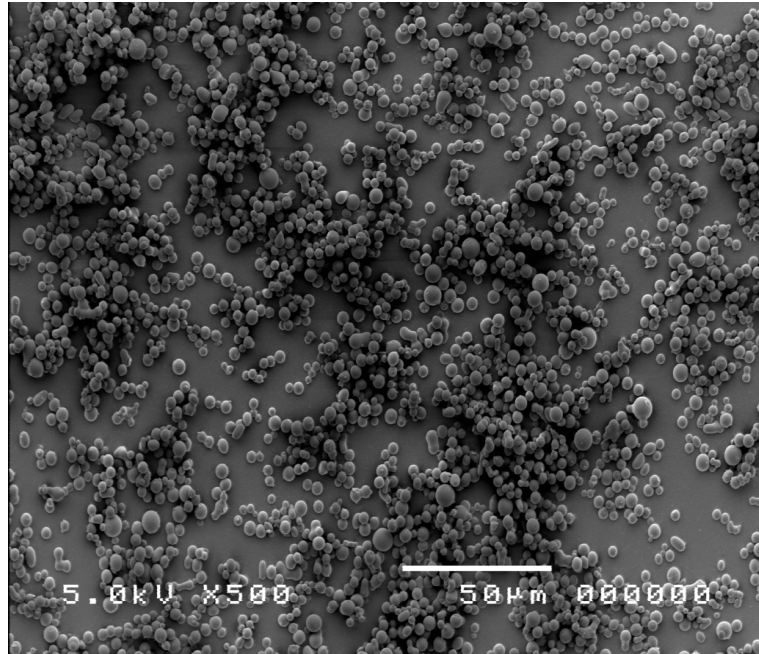


Abbildung 34: Nebenprodukt, Probe 32 (750°C, ~1L/min Ar)

Zur Aufklärung der Zusammensetzung wurde eine EDX Analyse mit Element Mapping Darstellung der Partikel, resultierend aus der Thermolyse von Probe 18 (750°C, 0 L/min Ar) durchgeführt. Der auftretende braun-orange Rauch wurde durch kurzes Spülen mit Argon (ca.0,6 L/min) über eine in das Ofenrohr eingebrachte Folie getragen. Dabei schlugen sich die Partikel auf der Folie nieder. (Probenvorbereitung siehe Punkt 4.3.2.3)

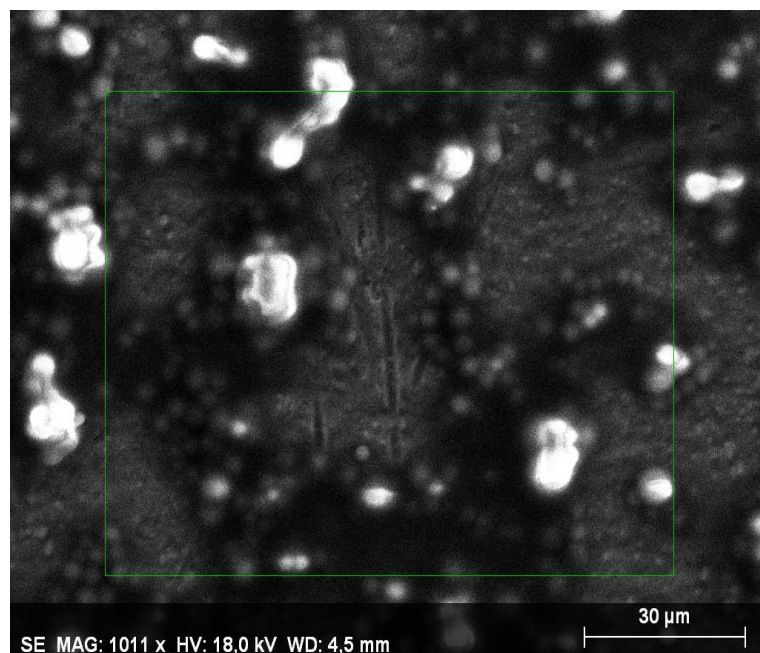


Abbildung 35 :SEM Aufnahme, Probe 18 (750°C, 0 L/min)

Das Elementverteilungsbild (siehe Abb. 36) zeigt rund um die kugelförmigen Partikel eine erhöhte Konzentration an Silizium, aber auch Kohlenstoff und Sauerstoff. Der hohe Kohlenstoffgehalt kann dadurch erklärt werden, dass es trotz veränderter Thermolysebedingungen zum Ausgasen von Phenylsilanen kommt, welche dann teilweise die kugelförmigen Partikel umhüllen bzw. überlagern. Dieses Auftreten einer zweiten Phase wird durch die schwarz gefärbte Schicht rund um die Partikel deutlich (siehe Abb. 35). Diese gleicht rein optisch der Schicht die durch Dip-Coating erhalten wurde (siehe Abb.45). Erstaunlich ist der hohe Sauerstoffanteil im Elementverteilungsbild. Auf Grund der Thermolyse unter Inertgas sollte dieser nicht so ausgeprägt sein. Jedoch spricht dies für die Bildung von Silizium in den Partikeln, da diese auf Grund der Affinität von Silizium zu Sauerstoff an der Luft sofort oberflächlich oxidiert werden würden. Eine Oxidation wäre möglich, da auf Grund des Messequitments ein Kontakt mit der Luft nicht völlig unterbunden werden kann. Auf Grund der ungewöhnlichen Form der Partikel könnte es sich um Agglomerate von Siliziumnanopartikeln (SNP)s handeln. In der Literatur ist deren Bildung aus Phenylsilanen unter bestimmten Reaktionsbedingungen bekannt. Auch optisch gleicht das Pulver SNP's bzw. Si-Mesh.

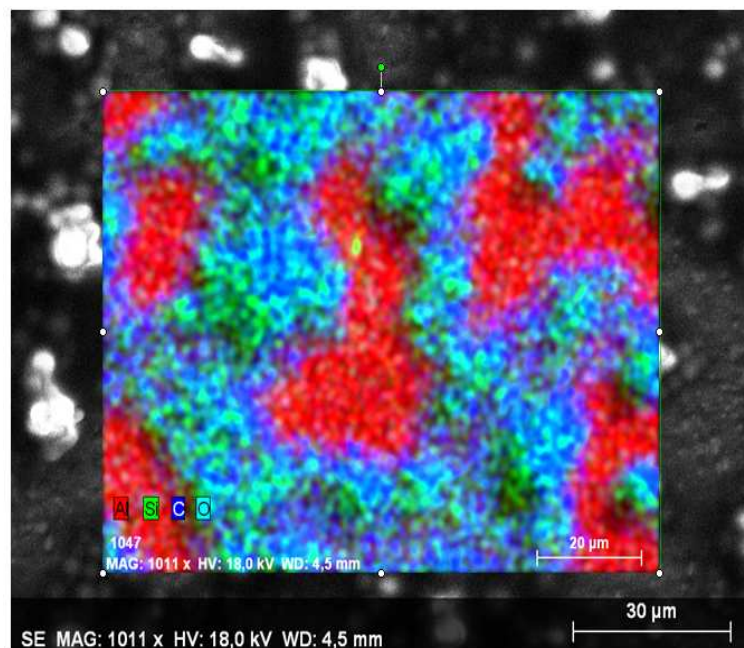


Abbildung 36: Elementmapping, Rückstand, Probe 18 (750°C, 0 L/min)

Abb. 37 und 38 zeigen die SEM Aufnahme und EDX Analyse von Probe 19 (750°C / 0 L/min Ar) Als Precursor wurde das selbst synthetisierte  $\text{Si}_3\text{Ph}_{10}$  verwendet (v.g.l. 3.1.1.2, Probe 2). Eine genaue Analyse bzw. Abklärung der Zusammensetzung der Partikel gestaltet sich als problematisch, da eine Isolierung der Partikel von den übrigen Thermolyseprodukten schwierig ist.



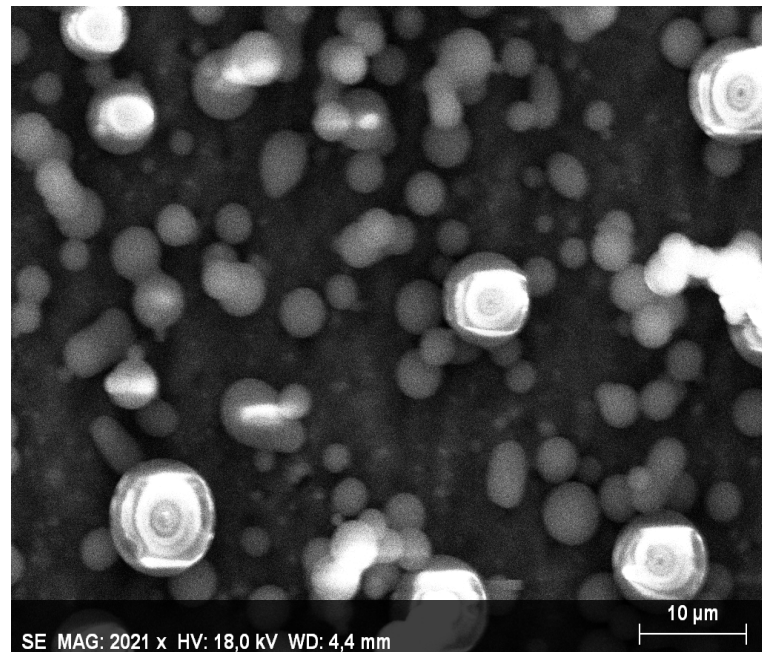


Abbildung 37: :SEM Aufnahme, Probe 19 (750°C, 0 L/min)

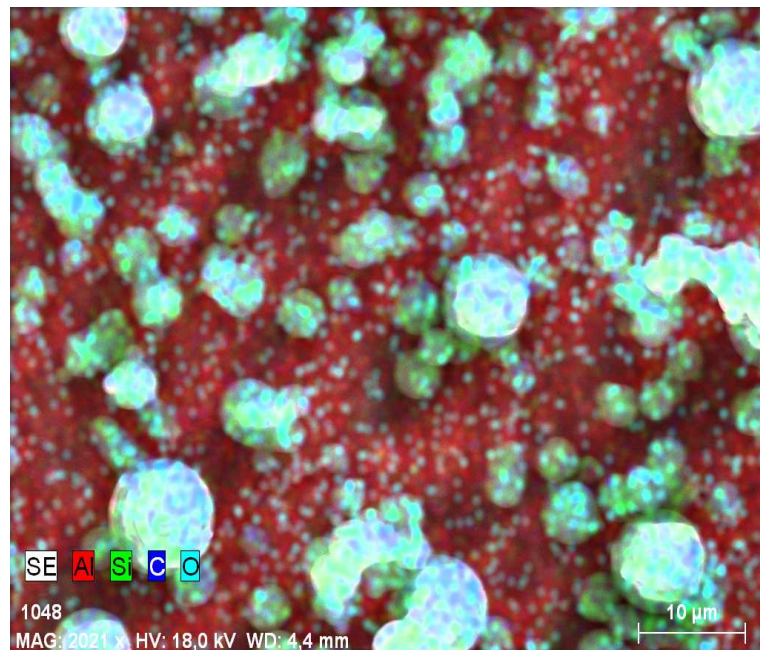


Abbildung 38: Elementmapping Rückstand, Probe 19 (750°C, 0 L/min)

Außerdem entstehen die Partikel nur in sehr geringen Mengen. Unter der Annahme dass es sich um Silizium handelt, ist dies damit zu erklären, dass der Siliziumgehalt in der Ausgangsverbindung bei nur 15,4 % liegt. Bei durchschnittlichen Einwaagen von 0,2g entspräche dies gerade einmal 30 mg Silizium pro Thermolyseversuch. An diesen Problemstellungen wird derzeit gearbeitet bzw. soll dies in einer anschließenden Arbeit abgeklärt werden.

### 3.2.3.2 Substratbeschichtungen

Schichtproben wurden direkt aus dem pulverförmigem Precursor oder einer konzentrierten Lösung daraus hergestellt. Siehe Abschnitt 4.3.2.1. Als Substrate dienten Si-Waver oder Edlestahl-Plättchen. Im Zuge der Charakterisierung der erhaltenen Materialien ergaben sich eine Reihe von weiteren analytischen Fragestellungen an deren Lösung derzeit intensiv gearbeitet wird. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass die Verwendung von zu dünnen, vor allem durchsichtigen Sperrschichten auf Si-Wafern als Trägermaterialien keine exakte Bestimmung des auf der Sperrschicht abgeschiedenen Siliciums erlaubt (Untergrund "scheint" durch). Als Beispiel hierfür sei hier eine SEM Aufnahme mit EDX-Spektrum von einer mittels Dip-Coating erzeugten und thermolysierten Schichtprobe von  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  gezeigt (Abb. 39).

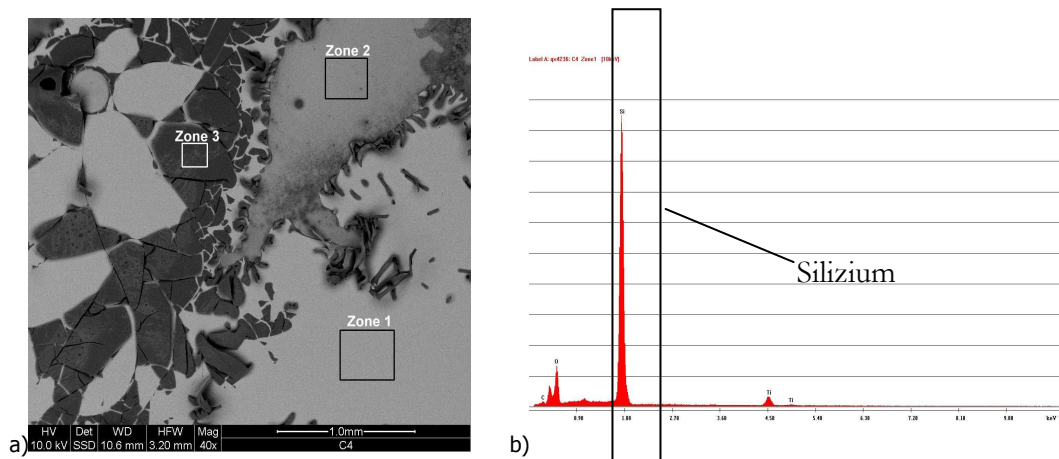


Abbildung 39 a) SEM Aufnahme Schichtoberfläche ; b) EDX Analyse Zone 1

Man erkennt deutlich, dass der unter der Sperrschicht liegende Si-Wafer das Ergebnis verfälscht und einen Si-Anteil vortäuscht der in dieser Weise vermutlich nicht vorhanden ist.

### Dip-Coating

Wie in Abschnitt 4.3.2.1a beschrieben, wurden durch Auftropfen einer Precursor Lösung und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Schichten erzeugt, welche thermolysiert wurden. Eine solche Schicht, unter Verwendung eines Silizium Wavers als Substrat, ist in Abb. 40 dargestellt. EDX Spektren wurden in 2 Bereichen aufgenommen. Beim Bereich qx 4190 handelt es sich um die Waver Oberfläche (siehe Abb. 41)

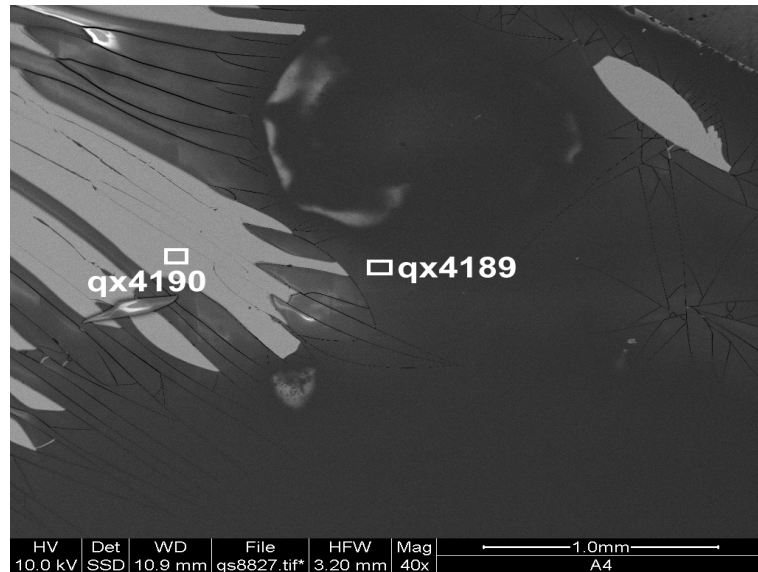


Abbildung 40: Beschichtete Waver-Oberfläche, Probe 1 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver )

Beim Bereich qx4189 handelt es sich um die Beschichtung. Es wurde keine quantitative Auswertung durchgeführt. Der Silizium Anteil (siehe Abb. 42) im Bereich qx 4189 ist jedoch vergleichsweise niedrig – so das weder SiC noch Si als Beschichtung angenommen werden können. Wie bei den Pulverproben scheint das Material der Beschichtung glasartig und spröde, wobei es sich teilweise vom Substrat ablöst. Es weist eine homogene schwarze Färbung auf, welches sich durch den hohen Kohlenstoffanteil erklären lässt.

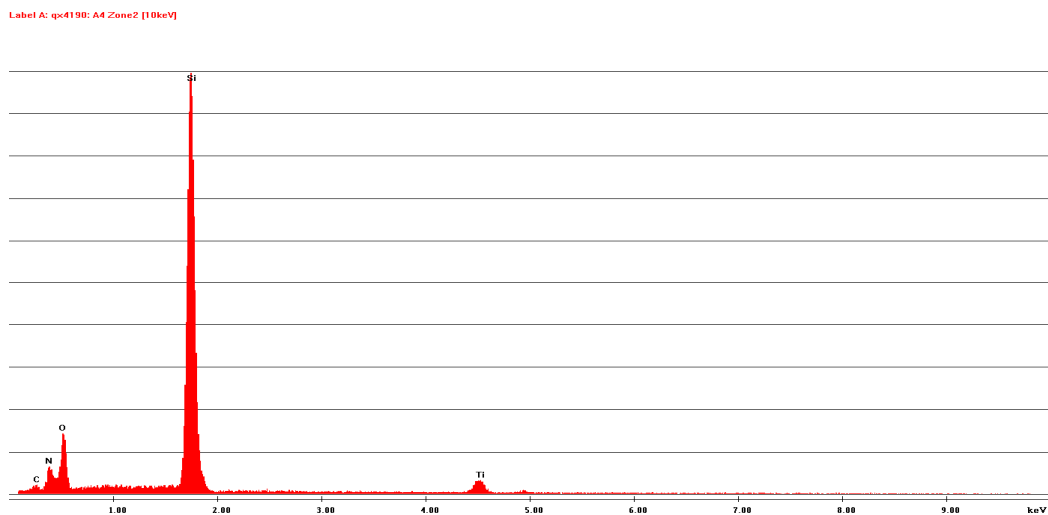


Abbildung 41: EDX ,Probe 1 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Bereich qx4190

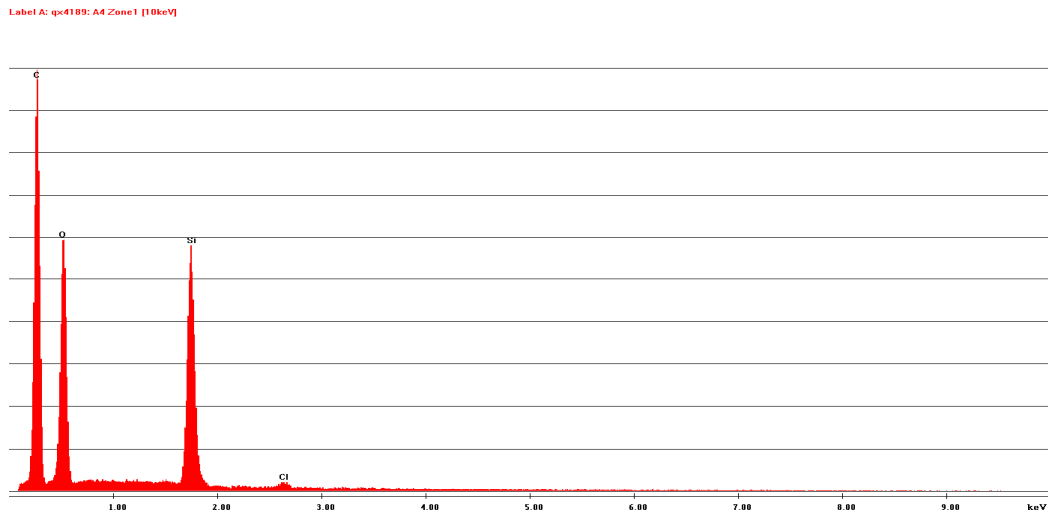


Abbildung 42: EDX, Probe 1 (650°C, ~1 L/min, Si-Wafer ), Bereich qx4189

Das Ablösen der Beschichtung ist auch auf Abb.43 (Probe 2, 650°C, ~1 L/min) deutlich zu erkennen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Beschichtung auf einem Siliziumwafer .

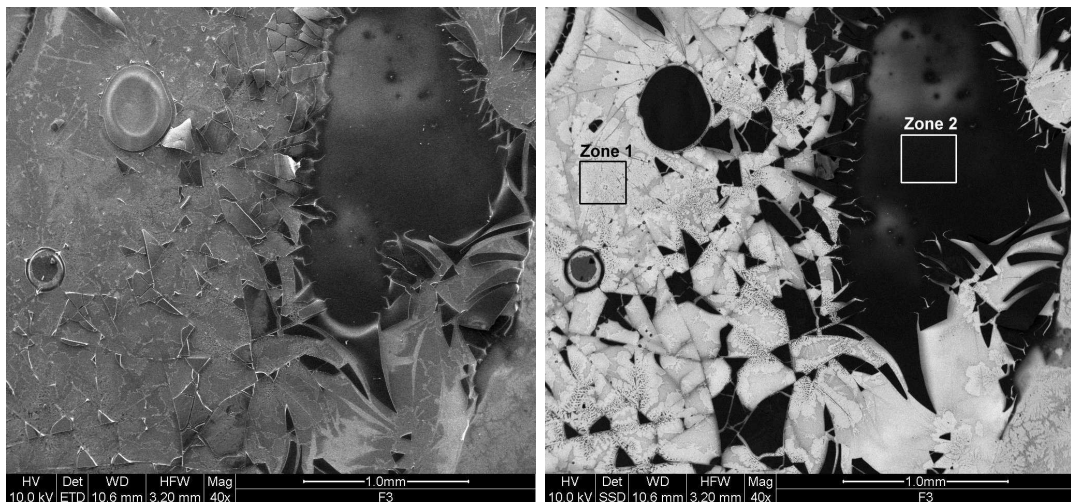


Abbildung 43: Beschichtete Wafer Oberfläche, Probe 2 (650°C, ~1 L/min, Si-Wafer )

EDX Spektren wurden in zwei Zonen aufgenommen (siehe Abb. 44 und Abb. 45). Die Analyse zeigt zwar im Vergleich zu Probe 1 einen höheren Silizium Anteil allerdings ist der Kohlenstoffgehalt immer noch so hoch, so dass nur bedingt erfolgreichen Abspalten der Phenylsubstituenten ausgegangen werden kann. In beiden Bereichen ist auch der Sauerstoffanteil vergleichsweise hoch. Dies kann durch Oxidation der Oberfläche bei Kontakt mit Luft hervorgerufen werden. Weiters ist wie bereits weiter oben

angeführt die Problematik vorhanden, dass das Wavermaterial die Messung beeinflussen kann, wodurch ein zu hoher Siliziumgehalt erscheint.

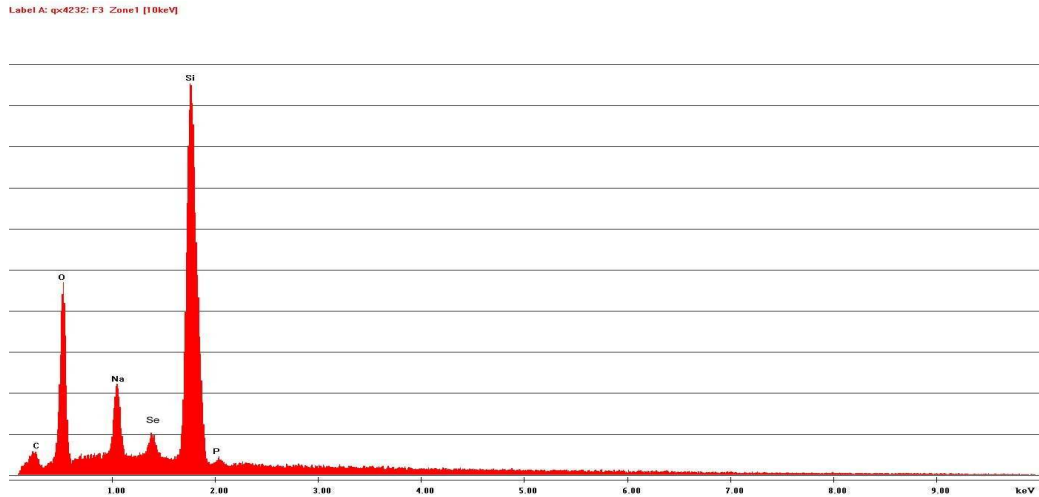


Abbildung 44: EDX, Probe 2 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Zone 1

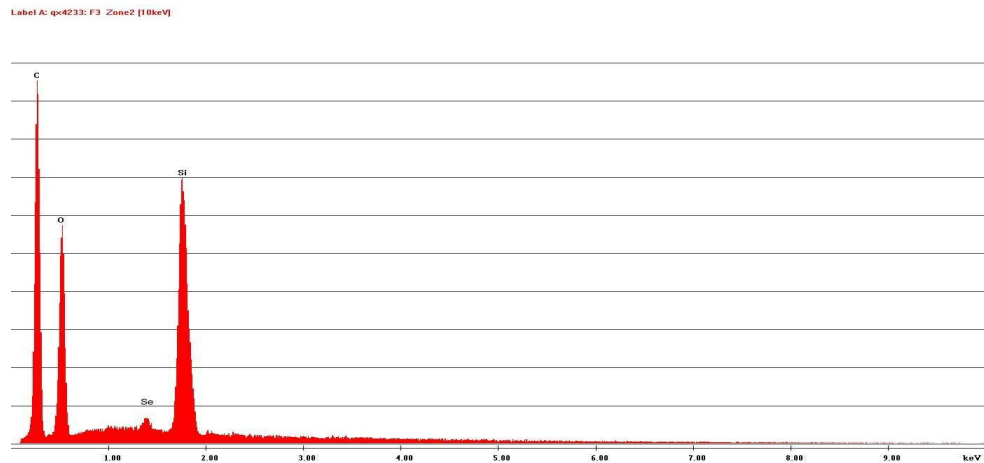


Abbildung 45: EDX, Probe 2 (650°C, ~1 L/min, Si-Waver ), Zone 2

Aufgrund dessen wurden Versuche mit Edelstahl als Substrat durchgeführt. Probenvorbereitung siehe Abschnitt 4.3.2.1 a) .Die Analyse der erhaltenen Schichten aus Probe 4 (700°C, ~1 L/min Ar, Edelstahl Waver) erfolgte am Institut für anorganisch chemische Technologie der TU Graz.

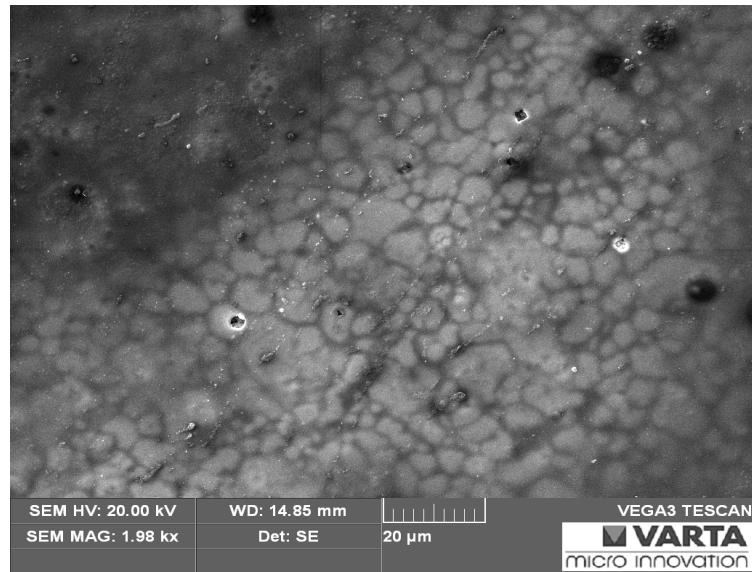


Abbildung 46: Beschichtung auf Edelstahl, Probe 4 (700°C, ~1 L/min Ar)

Es kommt zur Bildung von durchgehend schwarzen, glasartigen Bereichen auf der Oberfläche, welche teilweise aufgebrochen ist. (Abb.46) Die Beschichtung erscheint weniger homogen als bei Verwendung eines Si-Wavers. Dies resultiert aus den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Edelstahl im Vergleich mit dem Si-Wavermaterial. Abbildung 47 zeigt den Oberflächenbereich welcher mittels EDX vermessen wurde. Da ein hoher Siliziumgehalt vorhanden zu sein scheint, wurde zur genaueren Bestimmung bei dieser Beschichtung neben der qualitativen auch eine quantitative Analyse durch die Software durchgeführt (siehe Abb. 48)

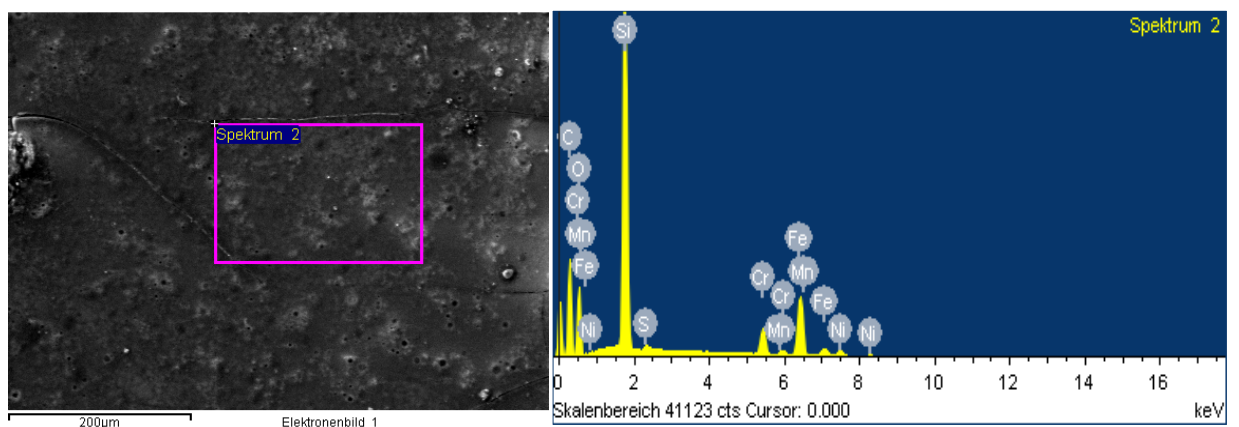


Abbildung 47: EDX, Probe 5 (700°C, ~1 L/min Ar)

Element	Massen%	Atom%
C	44.99	62.82
O	20.48	21.47
Si	17.64	10.53
S	0.18	0.10
Cr	3.39	1.09
Mn	0.20	0.06
Fe	11.64	3.50
Ni	1.48	0.42
Insgesamt	100.00	

Abbildung 48: EDX Probe 5 (700°C, ~1 L/min Ar), quantitative Auswertung Spektrum 2

Trotz der scheinbar hohen Intensität des Si-Peaks gegenüber dem für Kohlenstoff, ergibt sich nur ein Si-Gehalt von 10,53%, was ein geringerer Gehalt als der des Precursors ist.

Auch bei der Beschichtung von Substraten kommt es kurz nach dem Hineingeben der Probe in den Ofen zur Entwicklung von Reaktionsprodukten welche durch den Gasstrom ausgetragen werden. Die Reduktion des Si-Gehalts gegenüber dem Precursor spricht dafür, dass wie bei den Pulverproben, Phenylsilane entstehen.

### Substratbeschichtung mit Precursorpulver

Probenvorbereitung siehe Abschnitt 4.3.2.1 a).

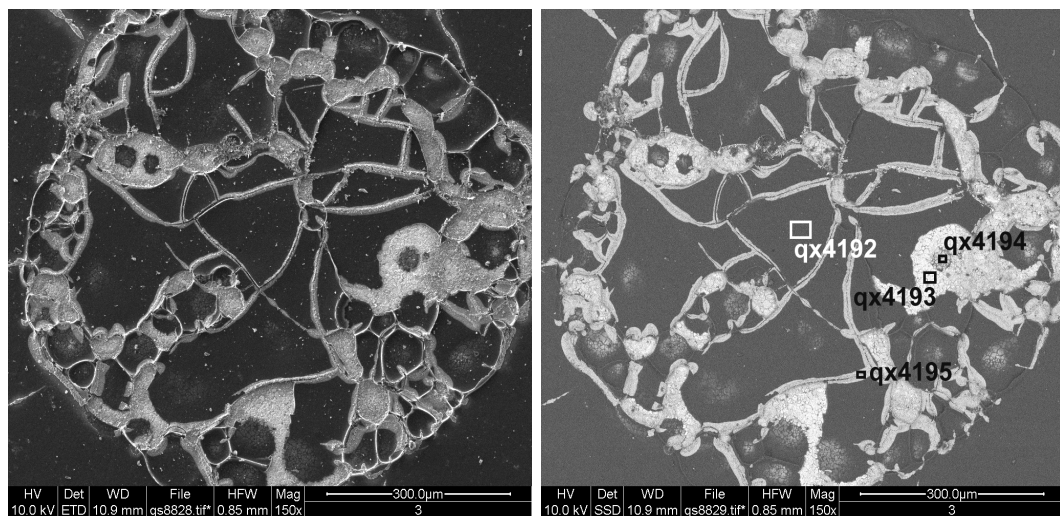


Abbildung 49 : Beschichtung mit Precursorpulver, Probe 5 (750°C, 1L/min Ar)

Die Oberfläche zeigt sich schwarz und glasartig. Das Substrat ist großteils homogen beschichtet. Das SEM Bild (Abb. 49) zeigt einen Bereich der Oberfläche in der Teile der Beschichtung abgesplittert sind. Bei den hellen Flächen handelt es sich um durchscheinenden Edelstahl. Die EDX Messung der Beschichtung (siehe Abb.50) liefert ähnliche Ergebnisse wie beim Dip-Coating. Wieder zeigt sich ein sehr hoher Kohlenstoffgehalt. Es wurde keine quantitative Analyse durchgeführt.

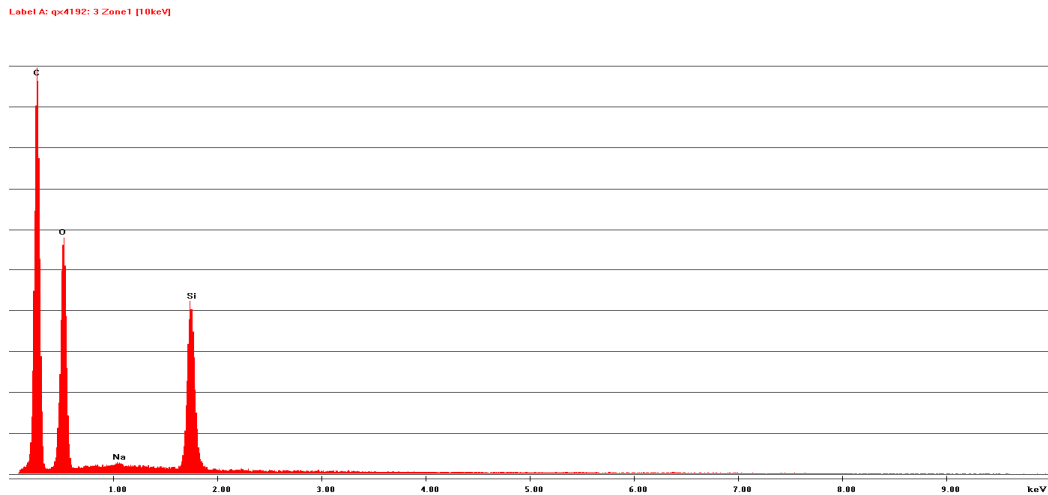


Abbildung 50: EDX Probe 5 (750°C, 1L/min Ar), Bereich qx4192

### XRD der Schichtprobe

Probe 5 Probe 5 (750°C, 1L/min Ar) wurde am FELMI zusätzlich mittels XRD (siehe Abb. 50) vermessen um eventuell vorhandenes SiC zu detektieren. Die Röntgendiffraktometrie ergab leider kein eindeutiges Ergebnis, da die SiC Reflexe mit den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Reflexen der Substratoberfläche überlagern. (siehe Anhang, Grafik 7))



### 3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Thermolyse von perphenylierten Siliziumverbindungen als Precursor zu glasartigen, amorphen Pulvern bzw. Schichten führt. Es kommt zu einer Reduktion des Kohlenstoffanteiles im Vergleich mit dem Ausgangsstoff, allerdings nicht in dem Ausmaß wie es das in Vorversuchen beobachtete Abspalten der Phenylsubstituenten unter Brechen der Si-Ph Bindung herbeiführen würde. Stattdessen kommt es scheinbar zu einer Reduktion des Phenylrestes zu Kohlenstoff bzw. Graphit, welcher in dem relativ hohe Kohlenstoffgehalt resultiert. In geringem Maße konnten die Bildung der gewünschten Verbindungen wie Biphenyl oder Naphtalin nachgewiesen werden, welche aus der Spaltung der Si-C Bindung resultieren. Allerdings ist davon auszugehen dass eine Thermolysetemperatur von 500°C nicht ausreichend ist um alle Phenylreste aus der gebildeten Struktur zu entfernen, da diese bis über 600°C stabil sind. Dies konnte durch die IR-Spektren abgeklärt werden, bzw. ist die in der TGA auftretende Massestufe bei 500°C noch nicht abgeschlossen. Eventuell könnte durch ein Verlängern der Haltezeit ein höherer Siliziumgehalt erreicht werden. Die Struktur der gebildeten Pulver bzw. Schichten konnte nicht aufgeklärt werden und auch in der Literatur gibt es hierfür keine Vorschläge. Es ist jedoch anzunehmen dass es unter Brechen der Si-Si Bindung unter Ausbildung neuen Si-C Bindungen zu einem Ausbilden einer komplexen Netzwerkstruktur kommt, in welche teilweise Graphit eingelagert ist.

Auch eine teilweise Bildung von SiC ist nicht auszuschließen. Hierfür spricht ein Vergleich der IR Daten mit den Referenzspektren. Eine genauere Aufklärung könnte über Festkörper NMR Analysen erfolgen, welche künftig durchgeführt werden sollen.

Als interessanter Nebeneffekt zeigte sich bei hoher Temperatur und niedrigem Gasfluss die Bildung von kugelförmigen Partikeln. Es ist in der Literatur bekannt, dass sich Si-Nanopartikel aus Diphenylsilan unter bestimmten Reaktionsbedingungen, wie hohem Druck, bilden können. Eine genaue Strukturaufklärung der vorliegenden Substanzen konnte, auf Grund der schwierigen Isolierung derselben aus dem Gasstrom, nicht vorgenommen werden. Für die Bildung von SNP's sprechen jedoch die ungewöhnliche Form (die auf eine Agglomeration von Nanopartikeln hinweist) der beobachtet Silizium- sowie Sauerstoffgehalt, welche miteinander einhergehen und typisch sind für die starke

Affinität der beiden Elemente zueinander, sowie die beobachtete braun-orangefarbene Farbe, welche auch bei Siliziumnanopartikeln auftritt.

Im Besonderen auffällig ist die starke Abhängigkeit der gebildeten Produkte von den Thermolyseparametern. Bereits geringe Variationen führen zu starken Abweichungen in den Ergebnissen. Dieses Phänomen wurde nur bei den Pulverproben näher untersucht, es ist jedoch anzunehmen, dass es durch Änderung der Parameter möglich ist, auch Schichtzusammensetzungen zu verändern. Bei den bisherigen Versuchen wurden nur Temperatur und Gasfluss näher untersucht. Haltezeit und Heizrate wurden aufgrund geringer Datenmengen nicht beurteilt. Dies sollte in der Weiterarbeit vervollständigt werden, um ein umfassendes Bild über die Einflüsse der Thermolyseparameter zu erhalten.

Die Arbeiten auf dem Gebiet des Precursor-Thermolyse-Verfahrens an Organosiliziumverbindungen stehen noch am Anfang. Dies äußert sich in der vorliegenden Arbeit vor allem durch die problematische Analysesituation. Die meisten Verfahren liefern keine zuverlässigen Ergebnisse. Die thermolyseierten Pulverproben sind unlöslich und amorph, wodurch sie für Standardverfahren wie NMR und XRD nicht zugänglich sind. Bei der EDX-Analyse zeigt sich die Problematik in der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts. Auch in der Elementaranalyse ergaben sich große Schwankungen, welche daraus resultieren, dass nicht immer eine vollständige Verbrennung erreicht werden konnte.

Als Ausblick gilt es zukünftig andere Verbindungen zu synthetisieren, welche Substituenten aufweisen, welche der Abspaltung mittels Thermolyse leichter zugänglich sind. Möglichkeiten hierfür wären Toluyl-, Naphthyl- oder Biphenylgruppen. Perphenylierte Systeme erscheinen zwar aufgrund ihrer guten Handhabbarkeit eine attraktive Möglichkeit darzustellen, jedoch haben schon die Ausgangsverbindungen einen sehr hohen Kohlenstoffanteil, was bei Reduktion des Phenylrings auch in den Thermolyseprodukten auftritt. Es soll jedoch auch in folgenden Arbeiten mit dieser Verbindung weitergearbeitet werden, einerseits zur Strukturaufklärung, aber auch um weiter die Einflüsse der Thermolyseparameter zu untersuchen und diese Ergebnisse auch an anderen Verbindungsgruppen zu verifizieren. Weiters soll die vermutete

Bildung von Siliziumnanopartikeln eingehend untersucht werden. Diese Arbeiten sollen im Rahmen einer anschließenden Doktorarbeit durchgeführt werden.

Die Daten bei Variation des Precursors (Abschn. 3.3.3.5), bzw. Variation des Gasflusses II (Abschn.3.3.3.3) wurden aufgrund der geringen Datenmenge, bzw. großen Schwankungen der Werte in der Analyse nicht berücksichtigt. Diese sollen in einer künftigen Arbeit mit ausreichendem Datensatz verwendet werden.

Die Proben welche als Batteriematerial (Abschn.3.3.3.6) bezeichnet wurden, dienten einerseits der thermogravimetrischen Analyse zur Aufklärung der Vorgänge während der Thermolyse, wurden aber auch als Aktivmaterial zur Elektrodenherstellung verwendet und über Cyclovoltammetrie vermessen. Die Ergebnisse sollen in künftigen Arbeiten verifiziert werden.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Allgemeines

Für die Synthesen wurden, wenn nicht anders angegeben, nur trockene Lösungsmittel verwendet. Es wurde mit Schlenk –Technik, mit Stickstoff oder Argon als Schutzgas gearbeitet. Die verwendeten Glasgeräte und Reaktionsapparaturen wurden vor der Verwendung mit Aceton gespült und im Trockenschrank aufbewahrt. Um mögliche Restfeuchtigkeit zu entfernen wurden die Glasgeräte evakuiert, mit Hilfe einer Heatgun ausgeheizt und mehrmals mit Schutzgas belüftet. Als Schliff fett wurde meist Teflonpaste oder Siliconpaste verwendet.

### 4.2 Synthese

#### 4.2.1 Dekaphenylcyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ )

4.2 g Li	[6.94]	[605mmol]
76 g $\text{SiCl}_2\text{Ph}_2$	[253.20]	[300mol]

3-Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vorbereiten.

4,2 g klein geschnittenes Lithium werden unter Schutzgas in 250 ml trockenem THF im Kolben vorgelegt. Im Tropftrichter Dichlordiphenylsilan mit dem restlichen THF vorbereiten. Lösung im Kolben mittels Heizpilz auf Rückfluss erhitzen. Das Hexaphenyldisilan hinzufügen. Dichlordiphenylsilan innerhalb von 3 Stunden zutropfen, dabei Lösung auf Rückfluss halten. Lösung verfärbt sich leicht gelb, dann rötlich. Über Nacht kochen und am nächsten Tag das THF mittels Rotavapor abziehen. Den verbleibenden Rückstand in ca. 600ml Toluol lösen, für mehrere Stunden auf Rückfluss erhitzen. Über Nacht Salz absitzen lassen. Überstehende klare Lösung mittels Teflonkanüle in einen anderen Kolben überführen. An einem Ende der Teflonkanüle wird ein Filterpapier angebracht. Die klare Lösung mit dem Produkt wird ca. um 2/3 reduziert. Der trüb gewordene Rückstand wird mit ca. 500 ml Pentan ausgefällt. Niederschlag abfritzen und an Vakuumpumpe trocknen. Das Produkt ist ein reinweißes feines Pulver. (38g, 70% d.Th.)

M: 911.48 g mol<sup>-1</sup>

Fp.: 451°C [17]

IR-Spektrum: (<1000cm<sup>-1</sup>): 997m, 972vw, 915w, 855w, 817w, 732vs, 695vs, 680sh, 665sh, 619vw, 548vw, 530w, 480s, 471s, 433, 389w, 343sh, 336s, 325s, 303w [17]

#### 4.2.2 Octaphenylcyclotetrasilan ( $\text{Si}_4\text{Ph}_8$ )

Die Synthese erfolgte analog zu  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ . Nach Ausfällen mit Pentan und Abfiltrieren des Niederschlages wird dieser mit Toluol versetzt und auf Rückfluss erhitzt, filtriert und mit Toluol nachgewaschen.  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  wird durch mehrtägige Soxhlet-Extraktion des Niederschlages mit Toluol gewonnen. Das Produkt fällt dabei feinkristallin in der Toluol-Vorlage der Extraktionsapparatur aus. Die Ausbeute liegt etwa bei 20% d.Th.

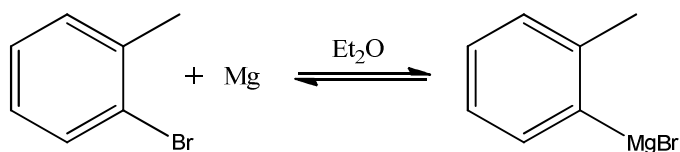
M: 729.19 g mol<sup>-1</sup>

Fp.: 320°C [17]

IR-Spektrum: (<1000cm<sup>-1</sup>): 996m, 986vw, 970vw, 914w, 851vw, 847vw, 734vs, 697vs, 683sh, 618w, 530m, 477s, 468s, 456w, 446m, 425s, 393w, 352vw, 332vs [17]

#### 4.2.3 Di-o-Tolyl-dichlorsilan (o-Tolyl)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>

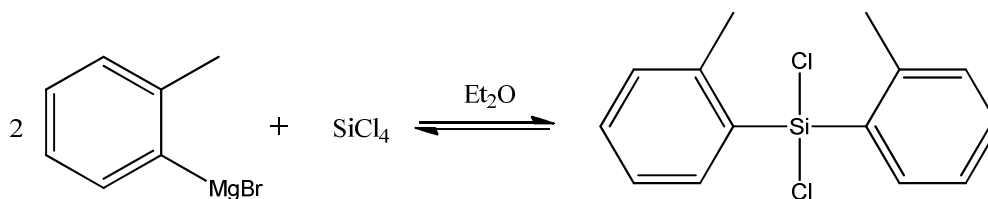
1) Darstellung der Grignardreagenz:



7.66 g Mg	[24,3]	[300mmol+20% Überschuss]
51.82 g Br-Toluol	[171.03]	[300mmol]
22.31 g SiCl <sub>4</sub>	[169.90]	[130mmol]

7,66g (300mmol+20% Überschuss) Mg mit etwas Diethylether (70ml) in Kolben vorlegen. 51,82g (300mmol) Br-Toluol (99% Lösung) in Diethylether (70ml) in Tropftrichter einwiegen. Ca. 1/5 aus dem Tropftrichter rasch zum Mg zugeben. Eventuell Dibrommethan zum Starten des Grignard zugeben. Sobald Reaktion anspringt Zutropfgeschwindigkeit so einstellen das Lösung auf Rückfluss bleibt. Lösung verfärbt sich über gelblich nach schwarz-grün. Nach beendeter Zugabe über Nacht auf Rückfluss kochen.

2) Umsetzen mit  $\text{SiCl}_4$ :



In Kolben 22,31g (130mmol)  $\text{SiCl}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (70ml) vorlegen. Kühlung mit Eisbad. Grignard-Lösung langsam über Kanüle (mit Filterpapier auf einem Ende) zutropfen. Starke Salzbildung ist zu beobachten. Eventuell noch Ether begeben damit Rühren erhalten bleibt. 48h bei RT Rühren lassen. Die Lösung ist milchig weiß gefärbt. 300ml THF begeben, 1h rühren lassen, dann abfiltrieren und mit THF nachwaschen. Lösung einengen. Mit 400ml Pentan versetzen um restliche Salze zu entfernen. Über Nacht rühren lassen.

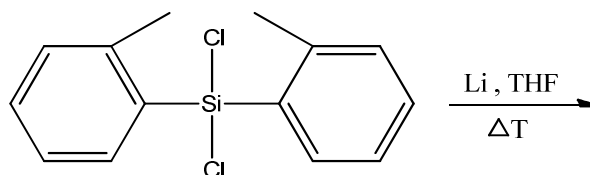
Abfiltrieren. Lösungsmittel abziehen. Weißer Feststoff kristallisiert in Kolben. Fraktioniert destillieren. GC-MS und NMR Messung des Produkts. Bei deutlicher Verunreinigung noch einmal destillieren bzw. umkristallisieren aus Pentan. Endprodukt ist reinweiß und bildet nadelförmige Kristalle. (9,94g, 55% d.Th.)

M: 281,25  $\text{g mol}^{-1}$

Fp.: 74-75°C [12]

NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.9-7.2 (m, 8H), 2.37 (s, 6H),  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 143.7, 135.23, 131.23, 130.8, 130.7, 125.6, 22.74

#### 4.2.4 Umsetzung $\text{Si}(\text{o-Tolyl})_2\text{Cl}_2$ mit Li



0,65 g Li	[6.94]	[93,65mol]
12,19 g(o-Tolyl) $_2$ SiCl $_2$	[253.20]	[43,34mol]

Es wurde ein ca. 10% Überschuss an Li verwendet. 0,65g (93,65mmol) Li in THF (50ml) vorlegen. 12,19g (43,34mmol) (o-Tolyl) $_2$ SiCl $_2$  in THF (50ml) lösen und in Tropftrichter überführen. Lösung in Kolben mit Heizpilz auf Rückfluss erhitzen. Beigabe eine

Spatelspitze Si<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>. Es ist stärkeres Aufkochen zu beobachten. (o-Tolyl)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> langsam zutropfen. Li beginnt sich goldgelb zu verfärben. Lösung verfärbt sich von klar über orange nach tiefrot. Zutropfdauer ca. 1h. Lösung ist schwarzrot verfärbt. Über Nacht auf Rückfluss kochen. THF mit Ölpumpe abziehen. Zugabe von ca. 300ml Toluol. Für 2h auf Rückfluss erhitzen. Dann Heizpilz entfernen und Niederschlag absitzen lassen. Lösung abkanülliert. Am Rotovapor ca um 1/2 eingengt. 200ml Pentan beigefügt. Bildung Niederschlag. Abfiltriert und an Ölpumpenvakuum getrocknet. Ergibt inhomogenen braun-weiß gefärbten Feststoff

## 4.3 Thermolyse

Alle Thermolyseversuche wurden mit einem Röhrenofen der Firma CarboLite durchgeführt. Als Arbeitsrohr diente ein Quarzschlenkrohr

### 4.3.1 Durchführung Thermolyseversuche

Um eine Reproduzierbarkeit sowie Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche zu gewährleisten wurde die Ofenvorbereitung sowie die eigentliche Durchführung immer nach dem gleichen Ablauf durchgeführt. Abweichungen werden bei den jeweiligen Versuchen extra angeführt.

Das Quarzrohr wurde vor Beginn der Versuche mit Aceton bzw. bei starker Verschmutzung mit einer Mischung aus Isopropanol und KOH gereinigt. Alle Glasteile wurden über Schliffverbindungen (NS 29) verbunden und mit Metallklammern gesichert. Abdichtung mit Silikonfett. Bei einem Ofenaufbau mit Kühlfalle wurde diese mit flüssigem Stickstoff befüllt. Vor Beginn der thermolytischen Zersetzung wurden die Glasgeräte evakuiert, wobei ein Vakuum  $p \leq 0,003\text{mbar}$  angestrebt wurde. Anschließend wurde mit Ar-Gas (Reinheit 99,999%) gespült. Dieser Vorgang aus Evakuieren und Spülen wurde 2x wiederholt. Die Probe wurde unter starkem Ar-Strom in den Ofen eingebracht und bis in die Mitte des 3 Zonen Bereichs geschoben. Nach Verschließen der Schliffe wurde der Gasdurchfluss auf den gewünschten Wert eingeregelt.

Nach Ablauf der Haltezeit wurde die Probe aus dem Ofen entfernt, gefolgt von einer natürlichen Abkühlung bei Raumtemperatur an der Luft. Nach vollständigem Erkalten wurde die Probe ausgewogen .



### 4.3.2 Probenvorbereitung Thermolyse

#### 4.3.2.1 Substratbeschichtungen

##### a) Precursor gelöst

Ca. 100mg des Precursors wurden in einer definierten Menge (~3ml) trockenen Lösungsmittels (THF) gelöst. Als Substrat dienten Si-Wafer, sowie Edelstahl-Plättchen. Die Si-Wafer wurden ohne weitere Vorbereitung verwendet. Die Edelstahl Plättchen wurden mit Aceton gereinigt und 10 min im Trockenschrank getrocknet. Das Substrat wurde in einen, unter Schutzgas ( $N_2$ ) stehenden Schlenk Kolben überführt. Mittels einer Pasteurpipette wurden im  $N_2$ -Gegenstrom wenige Tropfen der Precursorlösung auf das Substrat aufgetropft. Hierbei sollte auf eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche geachtet werden.

Anschließend wurde durch vorsichtiges Anlegen von Vakuum (ca. für 15 min) das Lösungsmittel entfernt. Die so erhaltenen beschichteten Plättchen wurden in den Ofen überführt. Hierbei kommt es zu einem kurzen Luftkontakt der Proben.

##### b) Precursor Pulver

Eine definierte Menge Precursor (vorher mit Mörser verrieben) wurde auf das wie unter a) vorbereitete Substrat aufgebracht, so dass die Oberfläche gleichmäßig bedeckt ist. Das Pulver wurde mit einem Spatel leicht angedrückt. Die Substrate wurden so entweder direkt in den Ofen eingebracht oder auf ein Porzellanschiffchen gelegt und mit diesem in den Ofen überführt. Diese Probenvorbereitung erfolgte nicht unter Schutzgas.

#### 4.3.2.2 Pulverproben

Der Precursor wurde mittels Porzellanmörser gleichmäßig verrieben und danach in ein Porzellanschiffchen eingewogen. Dieses Schiffchen wurde anschließend zur Thermolyse in den Ofen überführt. Diese Probenvorbereitung erfolgte nicht unter Schutzgas.

#### 4.3.2.3 Folienbeschichtungen

Zusätzlich zur Vorbereitung des Precursors (analog wie unter Pulverproben) beschrieben wurde in das Quarzrohr auf der Gasabzugsseite Aluminium-Folie eingebracht. Die vorbereitete Pulverprobe wurde von der Gaseinlassseite aus in den Ofen eingebracht. Diese Probenvorbereitung erfolgte nicht unter Schutzgas.

### 4.3.3 Ofenversuche - Übersicht der Thermolyseparameter-

Beschreibung der Abkürzungen:	
$T_{SP}$	Am Ofen programmierte Thermolysetemperatur
Kalt:	Probe wurde in den kalten Ofen eingebracht und mit einer definierten Heizrate erhitzt = "langsames Aufheizen"
Heiß:	Probe wurde erst nach Erreichen von $T_{SP}$ in den Ofen eingebracht = "schnelles Aufheizen"
$t_H$	Haltezeit
$v_{Gas}$	Gasflussrate

Wenn nicht extra angeführt, wurde Dekaphenylcyclopentasilan ( $Si_5Ph_{10}$ ) als Precursor verwendet.

#### 4.3.3.1 Substratbeschichtung - Ofenparameter

##### ▪ Dip Coating

Probenvorbereitung wie unter 4.3.2.1 a) beschrieben. Verwendung erweiterter Ofenaufbau (ohne Rückflusskühler) ohne Gasregelung. Kühlung mit MeOH/ $N_2$  ( $T \approx -20^\circ C$ )

Nr.	$T_{SP}$ [ $^\circ C$ ]	$t_H$ [min]	$v_{Gas}$ [L/min]	Ofen	Substrat
1	650	60	~ 1**	heiß	Si-Wafer
2	650	60	~ 1**	heiß	Si-Wafer
3	700	240	~ 1**	kalt	Edelstahl
4	700	240	~ 1**	heiß	Edelstahl

Tabelle 4: Ofenparameter Substratbeschichtung Si Wafer

##### ▪ Precursorpulver

Probenvorbereitung wie unter 4.3.2.1 b) beschrieben. Verwendung erweiterter Ofenaufbau (ohne Rückflusskühler) ohne Gasregelung. Kühlung mit MeOH/ $N_2$  ( $T \approx -20^\circ C$ )

Nr.	$T_{SP}$ [ $^\circ C$ ]	$t_H$ [min]	$v_{Gas}$ [L/min]	Ofen	Substrat
5	750	120	~ 1**	heiß	Edelstahl
6	750	120	~ 1**	heiß	Edelstahl
7	750	120	~ 1**	heiß	Edelstahl

Tabelle 5: Ofenparameter Substratbeschichtung Edelstahl Wafer

\*\* ohne Gasdurchflussregler durchgeführt, siehe Abschnitt 2.2.2 unter Punkt Gasdurchflussmenge

### 4.3.3.2 Pulverproben - Ofenparameter

#### ▪ Variation des Gasflusses

Probenvorbereitung wie unter Punkt 4.3.2.2 beschrieben. Nach Ablauf der Haltezeit wurde die Probe aus dem Ofen entfernt und direkt durch die nächste ersetzt, wobei nur der Gasfluss verändert wurde. Verwendung einfacher Ofenaufbau mit Gasregelung.

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
8	100	15	0/0,2/1/4	heiß
9	200	30	0/0,2/1/4	heiß
10	300	30	0/0,2/1/4	heiß
11	400	30	0/0,2/1/4	heiß
12	500	30	0/0,2/1/4	heiß
13	600	30	0/0,2/1/4	heiß
14	700	30	0/0,2/1/4	heiß

**Tabelle 6: Ofenparameter Variation Gasfluss I**

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
15	425	30	0/0,2/1/4	heiß
16	450	30	0/0,2/1/4	heiß
17	475	30	0/0,2/1/4	heiß

**Tabelle 7: Ofenparameter Variation Gasfluss II**

### ▪ Folienbeschichtung

Vorbereitung wie unter Punkt 4.3.2.3 beschrieben. Durchführung der Thermolyse bei stehender Ar-Atmosphäre. Nach 15 sec. wurde kurz ca. 0,4L/min eingeregelt um die sich bildenden Thermolyseprodukte auf der Folie niederzuschlagen. Danach wurde der Versuch abgebrochen. Verwendung einfacher Ofenaufbau mit Gasregelung.

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
18	750	Siehe Text	0	heiß
19 <sup>a</sup>	750	Siehe Text	0	heiß

<sup>a</sup> für Probe 19 wurde als Precursor das selbst synthetisierte Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub> verwendet (v.g.l. 3.1.1.2, Probe 2)

**Tabelle 8: Ofenparameter Folienbeschichtung**

### ▪ Variation Precursor -Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub>

Als Precursor wurde Octaphenylcyclotetrasilan verwendet. Probenvorbereitung wie unter Punkt 4.3.2.2. Verwendung einfacher Ofenaufbau mit Gasregelung.

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
20	500	60	1	heiß
21	600	60	1	heiß

**Tabelle 9: Ofenparameter Variation Precursor**

### ▪ Batteriematerial

Probenvorbereitung wie unter Punkt 4.3.2.2. Einfacher Ofenaufbau mit Gasregelung.

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
22	500	60	2	heiß
23	600	60	2	heiß

\*\*\* ca. 0,7g/6 Versuche, ca. 0,8g/6Versuche

**Tabelle 10: Ofenparameter Batteriematerial**

▪ **Vorversuche**

Probenvorbereitung wie unter 4.3.2.2. Erweiterter Ofenaufbau ohne Gasregelung.

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
24	500	60	~ 1**	heiß
25	500	60	~ 1**	heiß
26	500	60	~ 1**	heiß
27	500	60	~ 1**	heiß
28	600	60	~ 1**	heiß
29	600	240	~ 1**	heiß
30	750	60	~ 1**	heiß
31	750	60	0	heiß
32	750	60	0	heiß
33	750	60	~ 1**	heiß

\*\* ohne Gasdurchflussregler durchgeführt, siehe Abschnitt 2.2.2 unter Punkt Gasdurchflussmenge

**Tabelle 11: Ofenparameter Vorversuche I**

Probenvorbereitung wie unter 4.3.2.2. Erweiterter Ofenaufbau mit Gasregelung.

Nr.	T <sub>SP</sub> [°C]	t <sub>H</sub> [min]	v <sub>Gas</sub> [L/min]	Ofen
34	750	30	0	heiß
35	500	30	0	heiß
36	500	45	1	kalt
37	500	45	1	heiß
38	600	45	1	kalt
39	600	90	1	heiß
40	700	30	0	heiß
41	700	30	0,2	heiß

**Tabelle 12: Ofenparameter Vorversuche II**

## 4.4 Charakterisierung der Proben

### Elementaranalyse

Eine quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Pulver erfolgte für O, H, C, und Si mittels Elementaranalyse. Teilweise war die vollständige Verbrennung der keramischen Proben problematisch, was zu starken Schwankungen in den Messreihen führte-

### ATR- Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (ATR\_FT-IR)

IR-Spektren wurden mit einem Bruker ALPHA FT-IR Spektrometer mit Platinum-ATR Diamond Aufsatz vermessen. Die Messung erfolgte im Bereich von 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die keramischen Proben wurden vor der Messung mit einem Porzellanmörser fein verrieben.

Die Precursoren wurden mit einem Infrarot-Spektralphotometer mit Gittermonochromator (Perkin-Elmer 883) vermessen im Bereich 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Die Substanzen wurden mit Nyol verrieben und als dünner Film zwischen zwei Kaliumbromid-Scheiben vermessen.

### Thermogravimetrische Analysen

Zur Charakterisierung des Thermolyseverhaltens wurden in einem NETSCH STA 409 thermogravimetrische (TGA) und differentielle thermoanalytische (DGA) Messungen durchgeführt. Hierbei wird der Gewichtsverlust als Funktion der Zeit dargestellt, sowie die Temperaturdifferenz zwischen Probe und einem Tiegel. Es wurden ca. 10mg Precursor bzw. thermolysiertes Pulver in einen Platin Tiegel eingewogen, im Helium Strom auf 1250 °C aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Danach folgte eine Verbrennung mit Sauerstoff bis auf Temperaturen von ca.1250°C. Entstehende Molekülbruchstücke während Thermolyse bzw. Pyrolyse wurden direkt mit einem zugeschalteten Massenspektrometer bestimmt.

### Röntgendiffraktometrie (XRD)

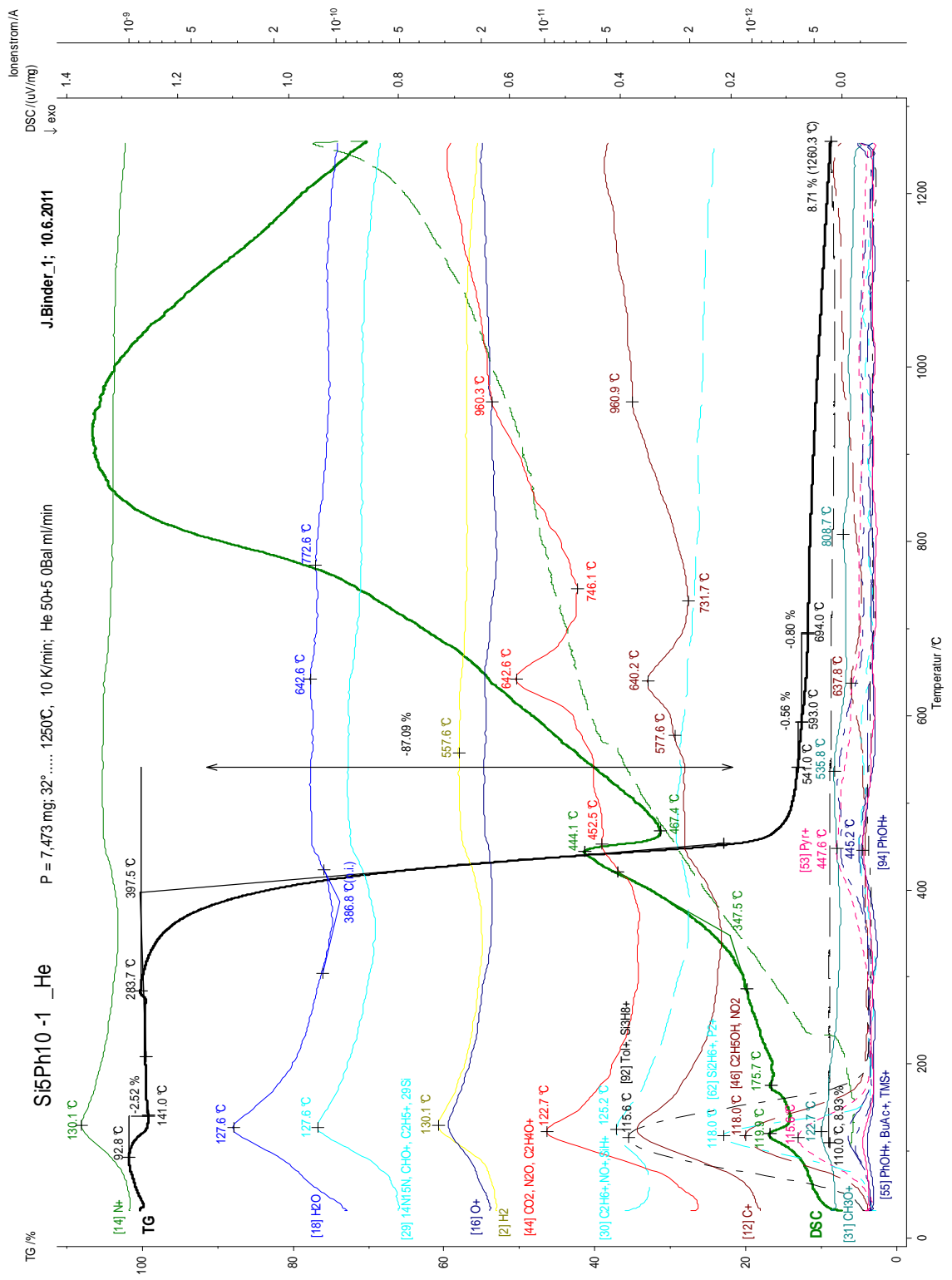
Zur Abklärung ob die thermolysierten Proben kristalline Anteile enthalten wurde XRD verwendet. Die Messung erfolgte an einem PW1820 Diffraktometer.

**Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Rasterelektronische Methoden zur Untersuchung der beschichteten Substrate sowie der thermolysierten Pulver wurden an einem Vega 3 SBU SEM mit Wolfram Haarnadel Kathode durchgeführt. Zur Untersuchung der Oberfläche wurden die Proben vor der Messung mit Gold besputtert. Zur qualitativen Bestimmung der Schicht- bzw. Probenzusammensetzung wurde energiedispersive Röntgenmikroanalyse eingesetzt (Oxford Instruments, model INCA x-act). Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens steigt mit größer werdender Ordnungszahl. Der Kohlenstoffgehalt der Schichten kann mit EDX nicht verlässlich bestimmt werden.

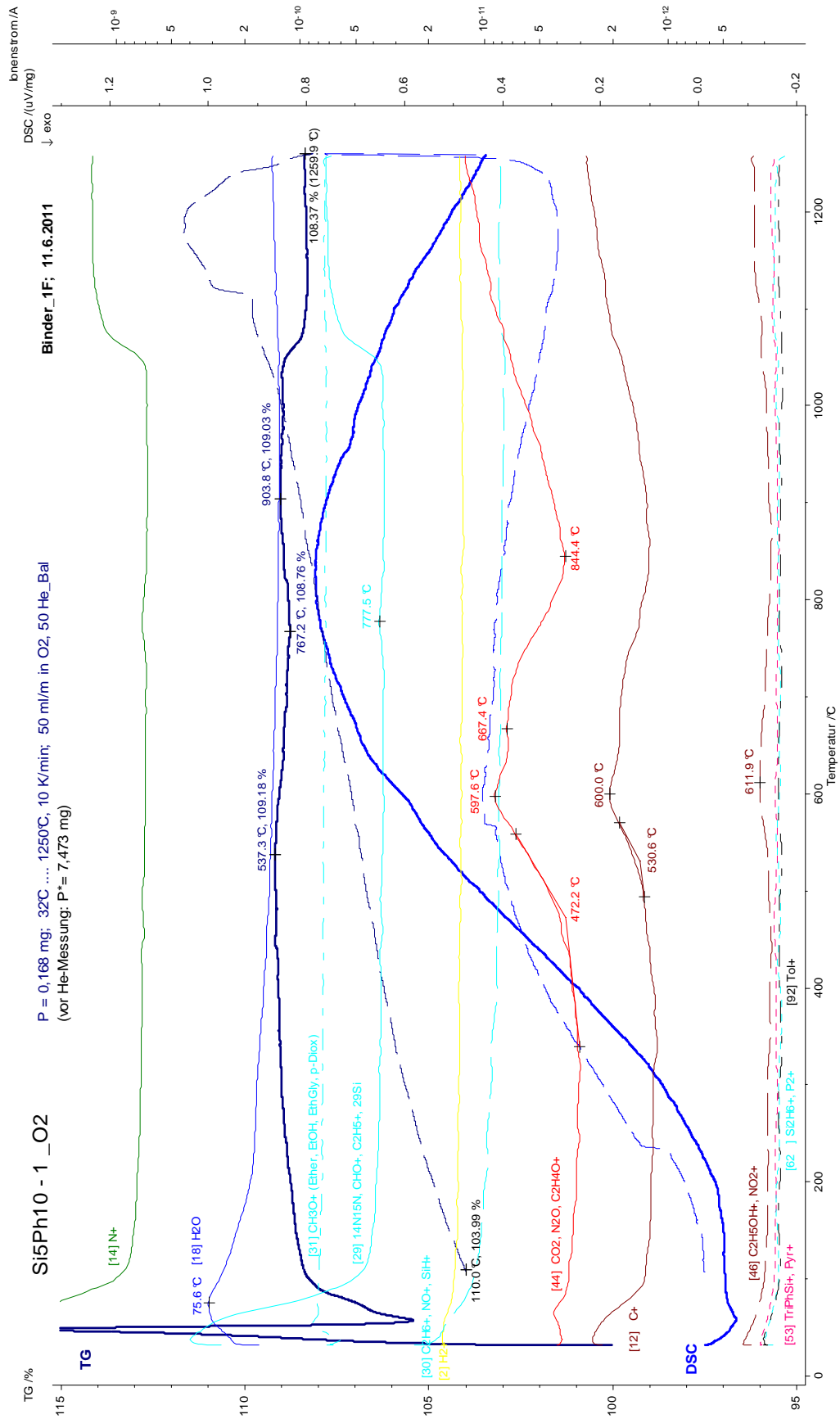
Einige Beschichtungen wurden extern in Graz am Zentrum für Elektronenmikroskopie (FELMI) sowie an der technischen Universität Chemnitz untersucht..

## Grafikanhang

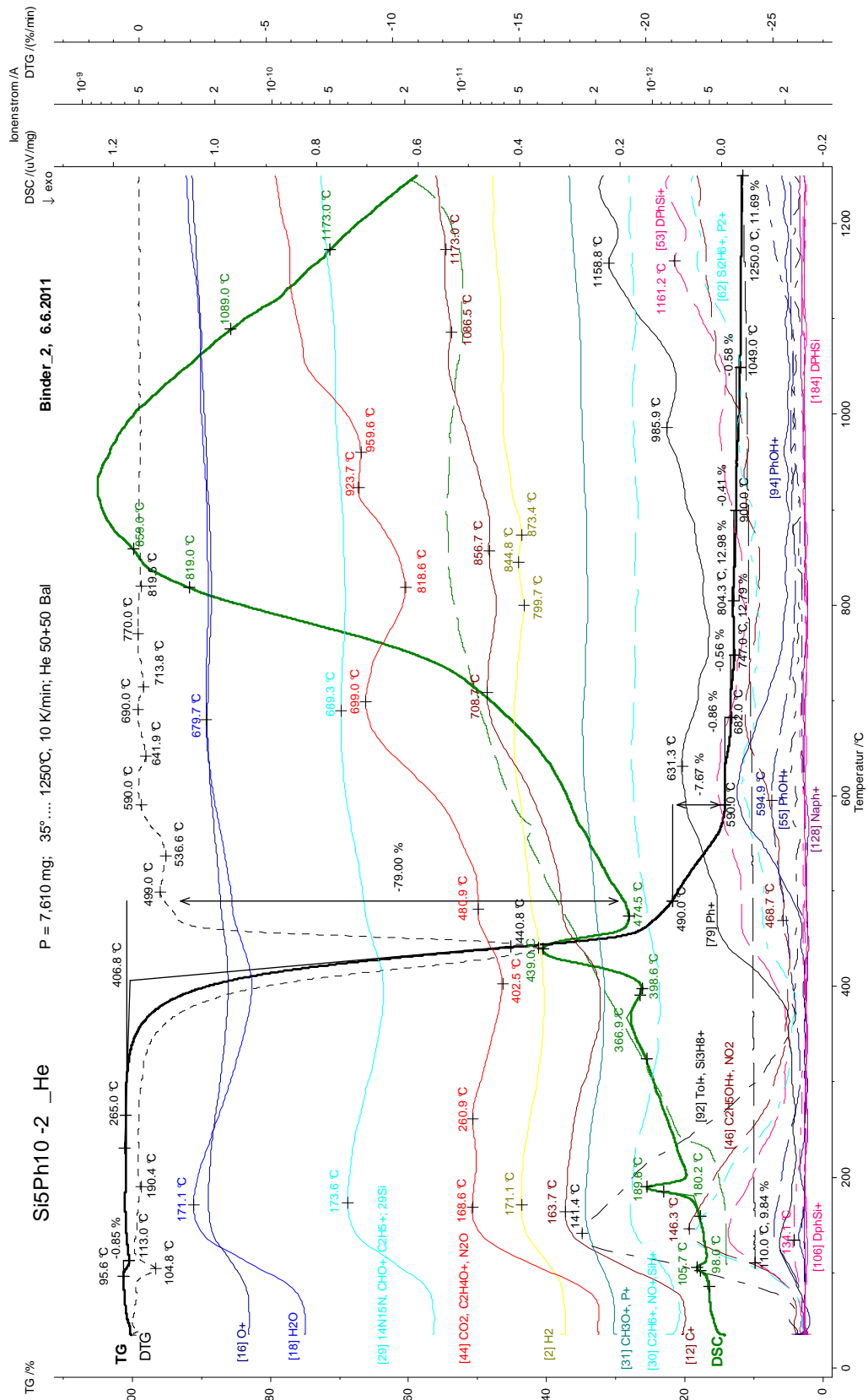


Grafik 1: TGA/DSC/MS Helium Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, Probe1 (alte Charge)

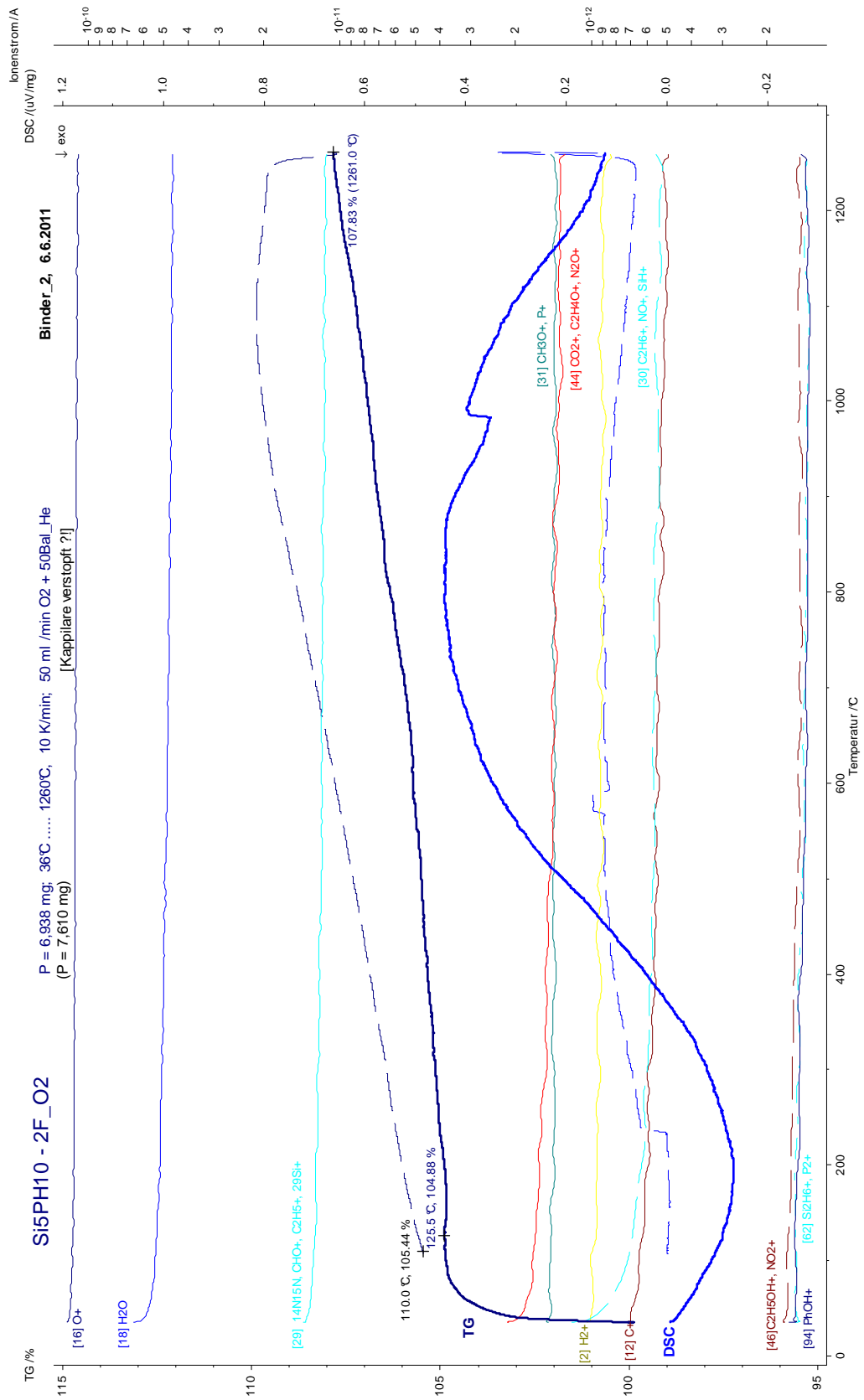




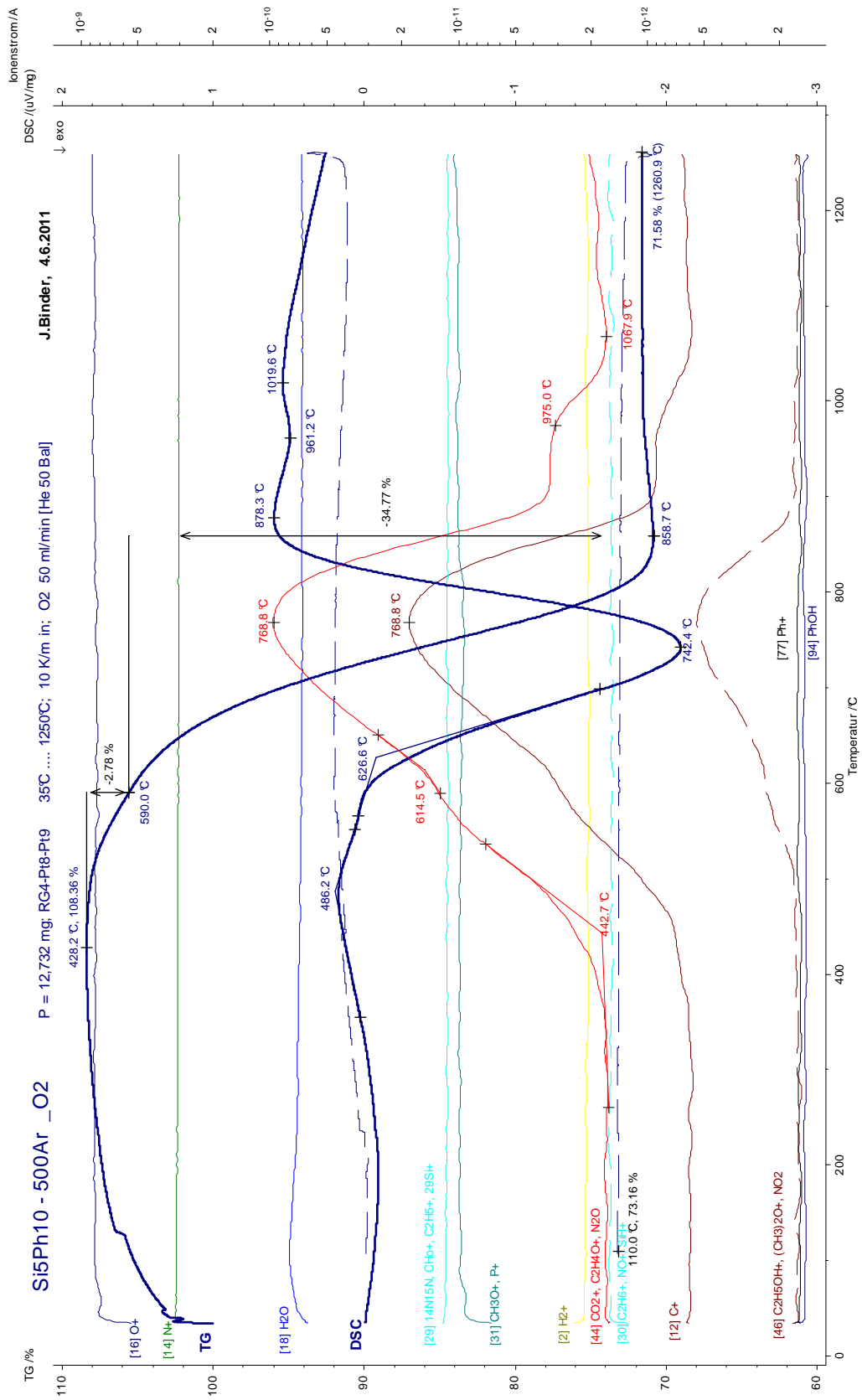
Grafik 2: TGA/DSC/MS Sauerstoff Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, Probe 1 (alte Charge)



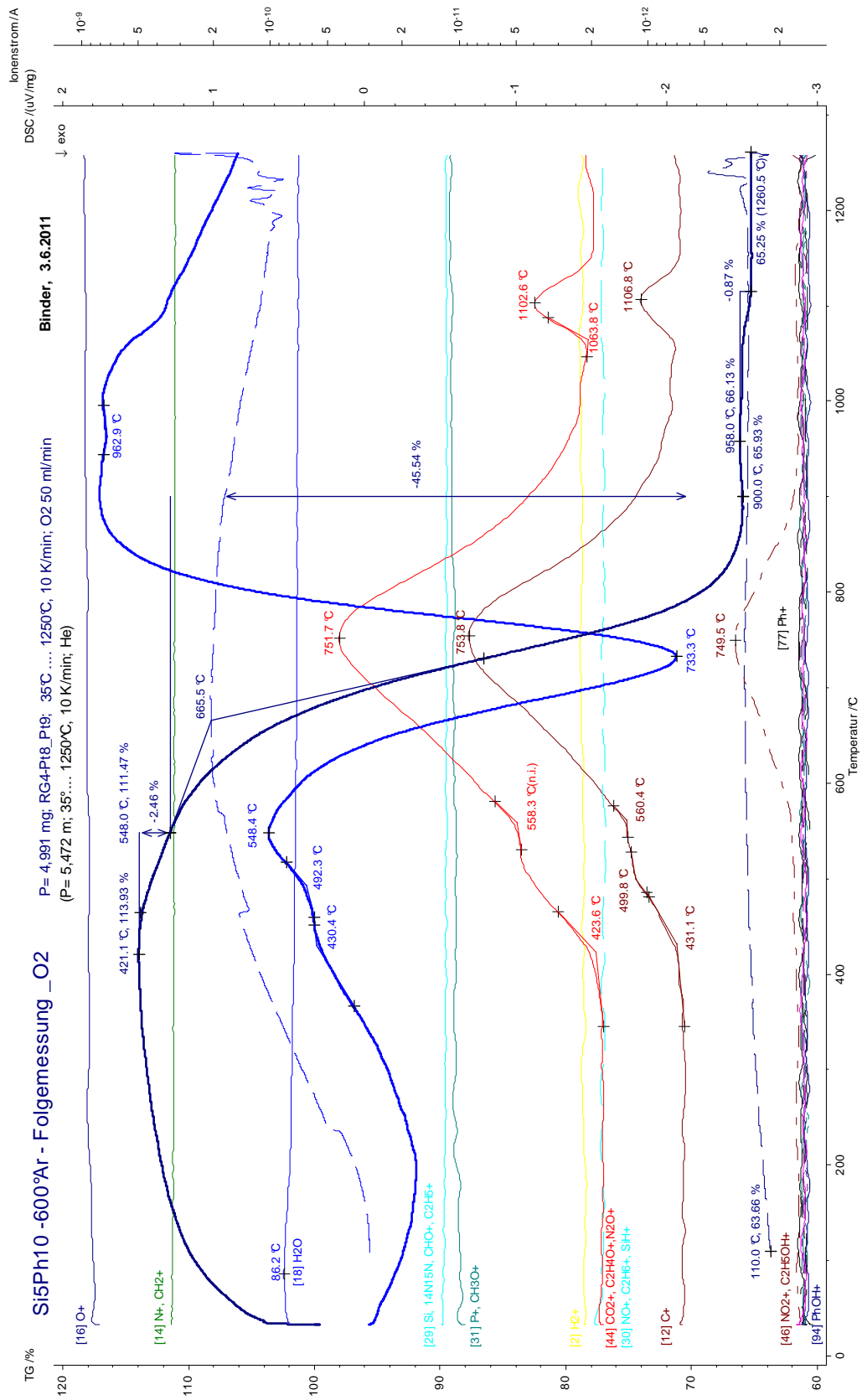
Grafik 3: TGA/DSC/MS Helium Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, Probe 2 (neue Charge)



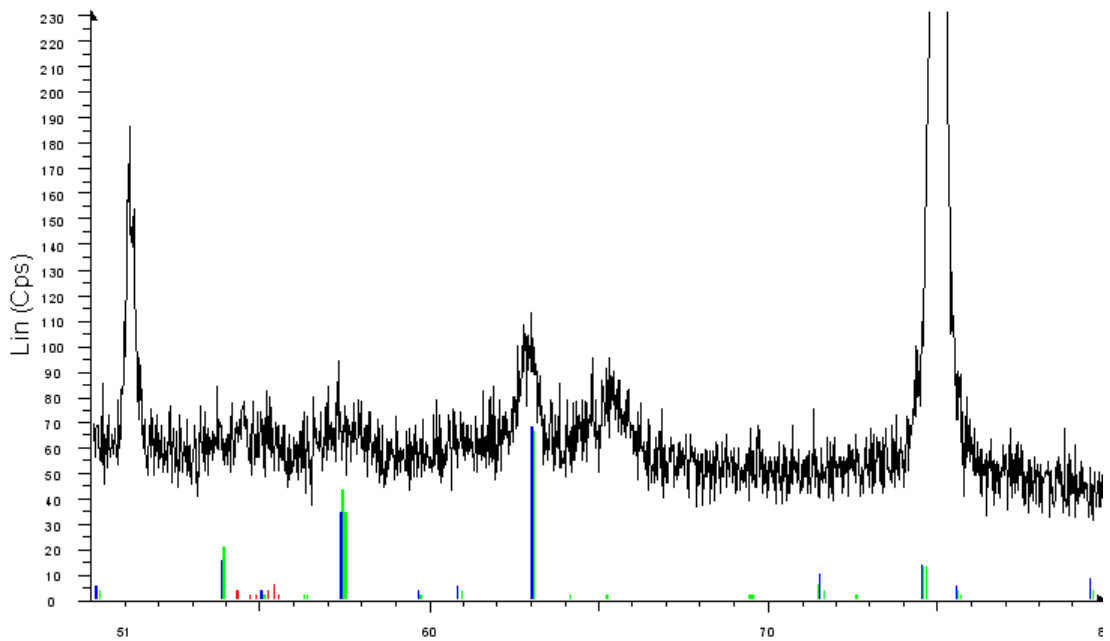
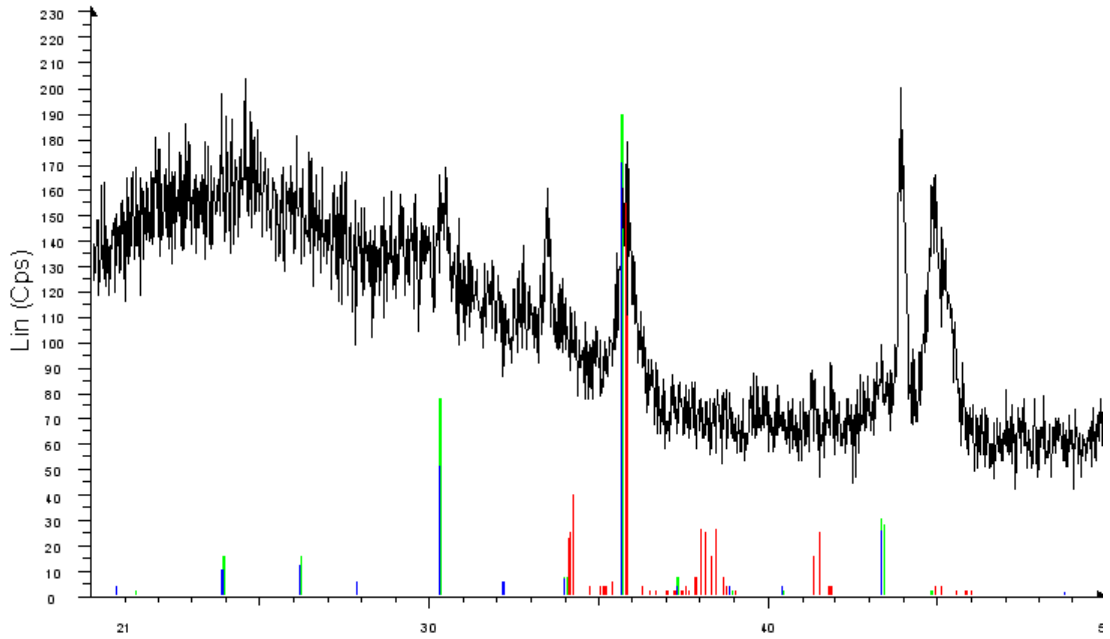
Grafik 4: TGA/DSC/MS Sauerstoff Si<sub>5</sub>Ph<sub>10</sub>, Probe 2 (neue Charge)



Grafik 5: TGA/DSC/MS Probe 22



Grafik 6: TGA/DSC/MS Probe 23



2-Theta - Scale

Probe 3 - File: Probe3.raw - Type: 2 $\theta$ /T $\theta$  locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time St  
 Op: ratios: Import  
 89-2231 (C) - Moksaitic 174R - synthetic - SD - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (R1) - a 3.07300 - b 3.07300 - c 436.70001 - ap  
 76-1470 (C) - Iron Oxide - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 8.33960 - b 8.33960 - c 8.32210 - alpha 90.000 - be  
 25-1402 (C) - Magnetite - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Y: 18.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 8.34000 - b 8.34000 - c 25.02000 - alpha 90.

Grafik 7 : XRD Analyse , Probe 5 (750°C, 1L/min Ar)

---

## Literaturverzeichnis

- [1] R.W.Miles, G.Zoppi, I.Forbes, Inorganic photovoltaic cells, materialstoday, 2007,10,20-27
- [2] B.Fuchsbichler, S.Koller, F.Uhlig, S.Pichler, J.Power Sources196,(2011)2889-2892
- [3] E. Riedel, C. Janiak Anorganische Chemie, 7. Auflage, de Gruyter Verlag, 2007.
- [4] H.R.Kricheldorf, Silicon in Polymer Synthesis, Springer Verlag
- [5] Yajima S (1983) Am Ceram Soc Bull 62: 893
- [6] .Chu, C.-J., Amorphous and Microcrystalline SiC Films by the Polymer Route, 1993, University of California, Los Angeles.
- [7] Chu, C.-J., et al., Springer Proceedings in Physics, 1990. 43: p. 66-71.
- [8] E.Hengge, G.Bauer, Monats. Chem.,1974,106,503-512
- [9] F.S. Kipping, j.E.Sands, J.Chem.Soc.,1921,119,830
- [10] N.R.B. Coleman, N.O'Sullivan, K.M.Ryan, J. Am.Chem. Soc.,2001,123,7010-7016
- [11] H.Gilman, D.J.Peterson, R.A. Tomasi, R.L.Harrell, J. Organomet. Chem. 1965,4,167
- [12] H.Gilman, R.Smart, J. Org. Chem., 1954, 19 (3), pp 441–450
- [13] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage, 1995
- [14] Ziabari, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2010
- [15] K.Kühlein, W.P.Neumann, J. Organomet. Chem. 1968,317
- [16] A.Lee Smith, Spectrochim. Acta, 16, 87, (1960)
- [17] U.Pöschl. Dissertation ,Technische Universität Graz, 1995





Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 26.10.2011

Judith Binder  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

26.10.2011  
date

Judith Binder  
(signature)