Fotólisis IR de fenilsilano

IR photolysis of phenylsilane

C. Toro Salazar [a], J. Codnia [a], M. L. Azcárate [a, b],*

a Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CITEDEF - UNIDEF-CONICET)
Juan Bautista de La Salle 4397 – (B1603ALO) Villa Martelli – Prov. Buenos Aires – Argentina
b Carrera del Investigador CONICET

Recibido: 09/11/2015; aceptado: 03/02/2016

Las celdas solares y la microelectrónica utilizan películas de silicio. El fenilsilano ha resultado un precursor eficiente para la producción de películas delgadas de Si. En este trabajo se estudió la disociación multifotónica infraroja de fenilsilano en un jet molecular en el intervalo de fluencias entre 0,16 y 160 J/cm^2 determinando los productos de la disociación en tiempo real por espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Se encontró que en el intervalo de fluencias utilizado ocurre solamente la reacción de tres centros de eliminación de H_2. Se determinó la cinética del radical fenilsilileno evidenciando que se descompone produciendo SiH, C_2, y butadieno.

Palabras clave: fenilsilano, disociación multifotónica IR, espectrometría de masas de tiempo de vuelo, butadieno.

Silicon films are used in solar cells and microelectronics. Phenylsilane has proved to be a an efficient precursor for the production of silicon thin films. In this paper the infrared multiple-photon dissociation of phenylsilane in the 0,16 - 160 J/cm^2 fluence range was studied in a molecular jet. Time of flight mass spectrometry was used for real time detection of the dissociation products. The three center elimination of H_2 is the only reaction that takes place in the fluence range of this work. The kinetics of the phenylsililene radical evidences that it is decomposed producing SiH, C_2 and butadiene.

Keywords: phenylsilane, IR multiphoton dissociation, time of flight mass spectrometry, butadiene.

I. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares y la microelectrónica utilizan películas de silicio. De ahí que se sigan investigando nuevas formas de deposición para reemplazar al método químico tradicional, CVD[1]. En este sentido, el aporte al conocimiento de precursores de películas de Si sigue siendo un tema en desarrollo.

El fenilsilano ha resultado un precursor eficiente para la producción de películas delgadas de Si. Se ha establecido que la disociación tanto UV como IR de este compuesto ocurre a través de dos canales primarios:

$$C_6H_5SiH_3 \rightarrow C_6H_5SiH + H_2 \quad (1)$$

$$C_6H_5SiH_3 \rightarrow C_6H_6 + SiH_2 \quad (2)$$

siendo el principal, la reacción de tres centros de eliminación de H_2.

En su estudio sobre la pirólisis de fenilsilano, O'Neal et al.[2] encontraron que el 82% de la reacción ocurría a través del canal (1). Por otra parte, en la disociación multifotónica IR (DMFIR) del mismo en el intervalo de fluencias del láser entre 0,08 y 0,6 J/cm^2, Nájera et al.[3], determinando el rendimiento de la reacción a través de los productos finales H_2 y C_6H_6, encontraron que el 94% de la reacción ocurría a través de dicho canal.

En este trabajo se estudió la DMFIR de fenilsilano en un jet molecular en el intervalo de fluencias entre 0,16 y 160 J/cm^2 determinando los productos de la disociación en tiempo real por espectrometría de masas de tiempo de vuelo.

Se encontró que en el intervalo de fluencias utilizado no se evidencia formación de benceno; la reacción ocurriría solamente a través del canal (1). Se analizó la disociación del radical fenilsilileno determinándose que dicho radical se descompone produciendo SiH, C_2, y butadieno.

II. MÉTODOS

Dispositivo experimental

Se utilizó una facilidad para estudios de cinética química y separación de isótopos implementada en el laboratorio, cuyo esquema se muestra en la Fig. 1. Está compuesta por una cámara de reacción de alto vacío con aberturas para el ingreso y transmisión de radiación láser, una válvula pulsada como sistema de inyección de

* lazcarate@citedef.gob.ar.

muestra y un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo como sistema de detección.

La DMFIR se realizó con un láser de CO_2 TEA sintonizado en la línea rotacional P(36) (928,95 cm^{-1}) de la banda de emisión en 10,6 µm, resonante con el modo ν_{33} de deformación Si-H[4]. La ionización multifotónica se llevó a cabo con la cuarta armónica (266 nm) de un láser de Nd:YAG.

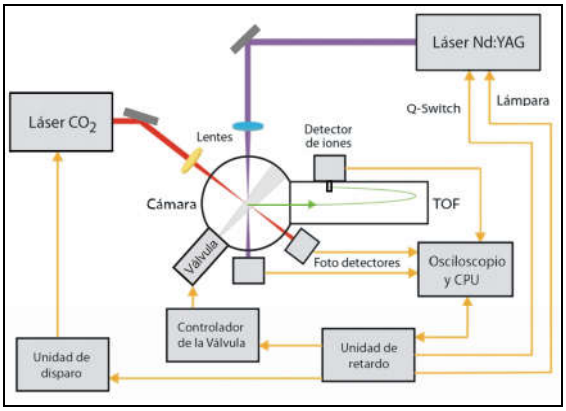

Figura 1. Esquema del dispositivo experimental

Los retardos entre la inyección de la muestra, los pulsos de disociación e ionización y la adquisición de la señal del detector se controlaron con un programa escrito en Matlab que se ejecuta desde un osciloscopio digital[5]. Para evaluar el efecto de la DMFIR, la adquisición de las señales se efectuó alternando muestras irradiadas únicamente con el láser UV con muestras irradiadas con ambos láseres (UV, IR). Para ello el láser de ionización (UV) se operó a una frecuencia de repetición de 2 Hz, mientras el IR a 1 Hz.

III. RESULTADOS

Dependiendo de la energía, la radiación UV produce la fragmentación del fenilsilano en iones con valores de masas entre 12 (C^+) y 108 ($C_6H_5SiH_3^+$). Para valores de energías altos se obtienen fundamentalmente los iones de las masas bajas, mientras que valores de energía de alrededor de 10 mJ, dichos compuestos desaparecen y se obtiene un espectro bien resuelto del padre, $C_6H_5SiH_3^{+6}$. La Fig. 2 muestra dos espectros de masas de fenilsilano: uno, sin irradiar y otro, luego de la DMFIR.

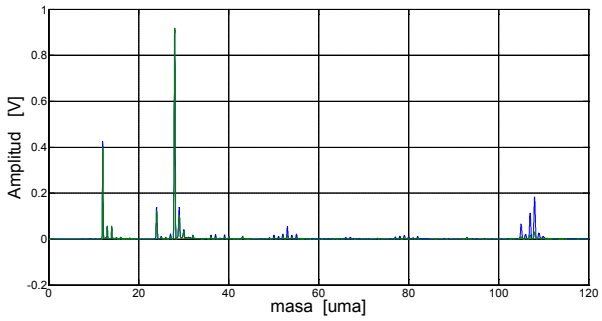

Figura 2. Espectros de masas de fenilsilano. Azul: sin irradiar. Verde: luego de la DMFIR.

Se determinó la dependencia de la fracción de fenilsilano disociada de la fluencia del láser IR a través del análisis de la evolución de la masa 108 considerada como representativa del mismo. El gráfico de la Fig. 3 muestra que en el intervalo de fluencias barrido, a medida que se aumenta la fluencia, la fracción disociada aumenta, aunque sin llegar a la disociación total (1).

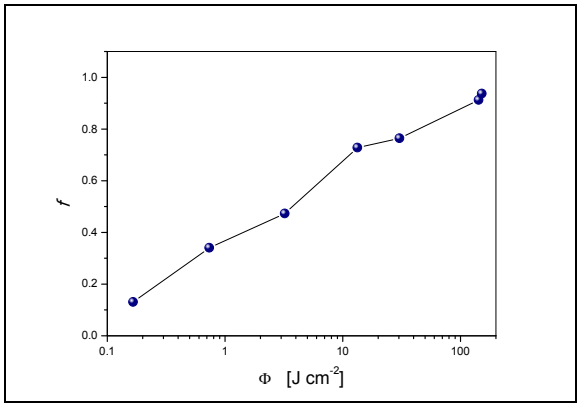

Figura 3. Fracción disociada de fenilsilano analizada a través de la masa 108 u.m.a. vs. fluencia

Luego, con el fin de determinar los productos primarios de la DMFIR se varió el tiempo de retardo entre el pulso de disociación (UV) y el de ionización (IR). La Fig. 4 muestra los espectros de ionización con y sin DMFIR en la región de masas del padre para tres tiempos de retardo distintos: -1, 0 y 1 µs, normalizados al pico de 108 u.m.a.. Puede observarse que, cuando ambos pulsos se superponen, el patrón de ionización evidencia la aparición de un compuesto intermediario de reacción en las masas de 105 y 106 u.m.a.

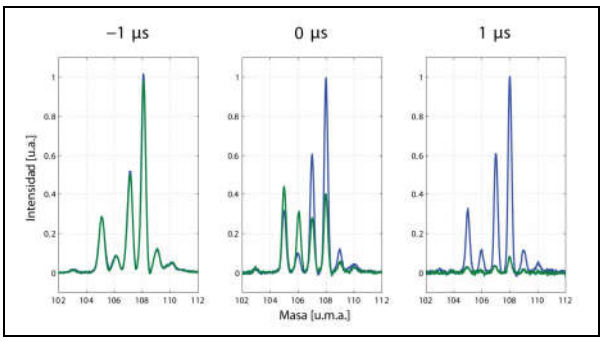

Figura 4. Espectro de masas de fenilsilano, normalizado al pico de 108 u.m.a., sin pulso de DMFIR (azul) y con pulso de DMFIR (verde) para tres tiempos de retardo: -1, 0 y 1 µs.

Para poder determinar el intermediario detectado se estudió la evolución temporal de los picos correspondientes al intervalo de masas entre 105 y 110 u.m.a. La Fig. 5 muestra la relación entre las intensidades de las masas de dicho intervalo con y sin DMFIR en función del tiempo de retardo entre los pulsos IR y UV. A medida que se superponen los

pulsos, se observa un crecimiento relativo seguido de una desaparición de los picos correspondientes a las masas 105, 106 y 107 u.m.a. Asimismo, no se observa variación relativa del pico de 108 u.m.a. Se concluye pues que el compuesto intermediario corresponde al radical fenilsilileno, $C_6H_5SiH^+$.

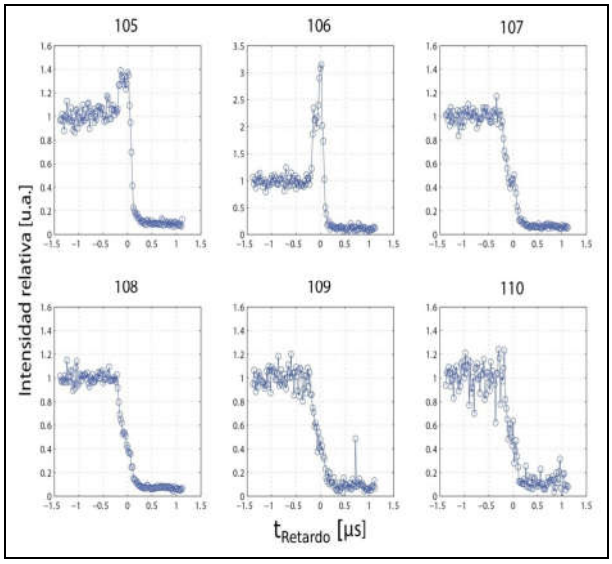

Figura 5. Cociente de las intensidades de los espectros con y sin DMFIR para los picos de las masas entre 105 y 110 u.m.a. en función del tiempo de retardo entre los pulsos IR y UV.

Asimismo, en los espectros de masas de fenilsilano después de la irradiación no se observa formación de benceno. Estos resultados indican que en el intervalo de fluencias utilizado en este trabajo la DMFIR del fenilsilano ocurre solamente a través del canal (1).

Por otro lado, Steinfeld[7] propuso que el radical fenilsilileno producido en la DMFIR de fenilsilano podría reordenarse en dos o más intermediarios los que, posteriormente, se descompondrían a través de dos canales:

$$C_6H_5SiH \rightarrow C_6H_6 + Si \quad (3)$$

$$C_6H_5SiH \rightarrow C_6H_4 + SiH_2 \quad (4)$$

El radical bencino producido en el canal (4) se descompondría, a su vez, en

$$C_6H_4 \rightarrow C_4H_4 + C_2 \quad (5)$$

Para determinar el mecanismo de disociación del radical fenilsilileno se comparó el espectro de masas de la muestra irradiada con los de benceno y de fenilsilano. En la Fig. 6 se muestran estos espectros en el intervalo de masas entre 47 y 56 u.m.a. observándose que el de la muestra irradiada no coincide con los de benceno y de fenilsilano.

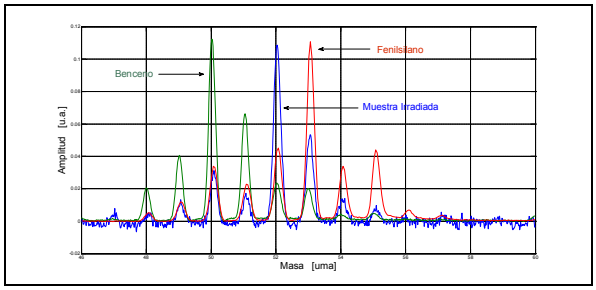

Figura 6. Espectros de masas de la muestra irradiada (azul) benceno (verde) y fenilsilano (rojo) en la zona de 47 u.m.a. hasta 56 u.m.a.

Para identificar los canales de descomposición del radical fenilsilileno se analizó la dependencia de la fluencia de las intensidades de las masas 48 a 53 u.m.a de las muestras irradiadas. Este análisis se efectuó a un tiempo de retardo fijo entre los pulsos IR y UV de 1 µs para garantizar que el radical fenilsilileno se hubiera consumido por completo. El resultado de dicho análisis se muestra en la Fig. 7. Se observa un aumento de la intensidad de la masa 52 u.m.a. al aumentar la fluencia mientras que intensidades del resto de las masas del intervalo estudiado permanecen constantes dentro del error experimental. Este crecimiento sostenido de la masa 52 indicaría que el radical C_4H_4 sería uno de los productos primarios de la descomposición del radical fenilsilileno.

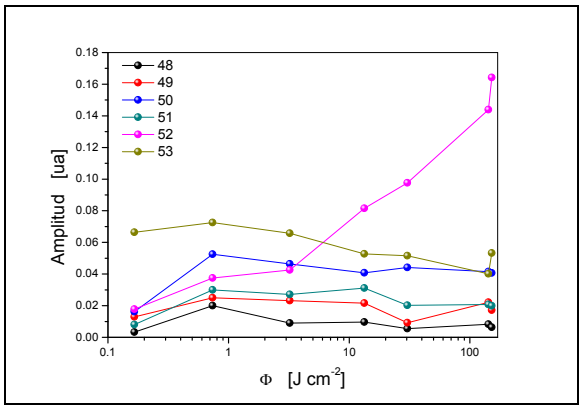

Figura 7. Intensidades de los iones correspondientes a las masas 48 a 52 del fenilsilano irradiado en función de la fluencia.

IV. CONCLUSIONES

Se encontró que en el intervalo de fluencias utilizado la DMFIR de fenilsilano ocurre solamente a través la reacción de tres centros de eliminación de H_2, ec. (1).

A partir de experiencias en las que se varió el tiempo de retardo entre el pulso de disociación (IR) y el de ionización (UV), se determinó el esquema cinético de descomposición del radical fenilsilileno. A partir del análisis de los espectros en la región de masas entre 47 y 52 u.m.a., se concluyó que dicho radical se descompone

por el canal (4) generando el radical bencino. Este, a su vez, sufre una ulterior descomposición en C_2 y C_6H_4.

Tanto en la DMFIR de fenilsilano como en la descomposición de fenilsililano, no se evidenció formación de benceno como subproducto.

V. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha sido financiado por el el Ministerio de Defensa a través del subsidio PIDDEF 009/11.

VI. REFERENCIAS

1 - Murayama, H., T. Ohyama, I. Yoshida, A. Terakawa, T. Masuda, K. Ohdaira, T. Shimoda. Thin Solid Films 575, 100-102 (2015).

2 - O'Neal, H.E., M.A. Ring, D. Kim, K.D. King. J. Phys. Chem. 99, 9397-9402 (1995).

3 - Nájera, J.J., J.O. Cáceres, and S.I. Lane. J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 131, 1-11 (2000).

4 - Durig, J.R., K.L. Hellams and J.H. Mulligan. Spectrochim. Acta, Part A, 28, 1039-1057 (1972)

5 - Bianchet, L., J. Codnia, M. L. Azcárate. "Implementación y optimización de un sistema de detección de masas por espectrometría de Tiempo de Vuelo utilizando el método de Ionización Multifotónica por láser (MPI)". Comunicación Científica Nº 215, CITEDEF (2014).

6 - Imoto, T., L.N. Johnson, A.C.T. North, D.C. Phillips and J.A. Rupley. in "Physics", Boyers, P.D., Ed., Academic, New York (1972).

7 - Steinfeld, J. I., "Reactions of laser-generated free radicals in silicon deposition processes", Spectrochimica Acta, Vol 46A, No. 4, 589-596 (1990).