



Dissertation

Untersuchungen zur Herstellung höherer Silane für die Si-CVD

vorgelegt
im Oktober 2014

von
Britta Kämpken
geboren am 11. Januar 1985
Bad Soden am Taunus

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Mai 2010 und Oktober 2014 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Frankfurt in dem Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Terfort durchgeführt.

Danksagung

Meine Promotionszeit beinhaltet viel mehr als diese Doktorarbeit je erfassen könnte. Für die letzten vier Jahre möchte ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Auner und Terfort danken. Wir haben gelacht und geweint, sind abgestürzt und wieder aufgestanden. Ohne euch wäre ich nicht wo ich heute bin! Robert, ich denke jeden Tag an dich. Danke für alles was du für mich getan hast.

Für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, für das Thema, das ich mit Begeisterung beforscht habe, und für wirklich alles andere möchte ich meinen Doktorvater Andreas Terfort danken. Norbert Auner danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, die Freundlichkeit mit der er mir immer begegnet ist, die Konferenz in Lyon, die mir immer in Erinnerung bleiben wird, und die Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe.

Auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Huth möchte ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit danken. Insbesondere Marcel war mir immer eine große Hilfe.

Vielen Dank an die Mitarbeiter der Feinmechanik, der Glasbläserei sowie allen analytischen Abteilungen der Goethe Universität, deren Kreativität und Zuverlässigkeit viel zu meiner Forschung beigetragen haben. Meinen Praktikanten und Bachelorstudenten danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Arbeit die sie geleistet haben und für die Erfahrung die ich durch sie sammeln konnte.

Meiner Laborpartnerin und Freundin Theresa danke ich für Gespräche, Kürbissuppe (Kürbissuppe🎵), unzählige *Freaky Music Fridays* und was sonst noch so war.

Ein weitere Dank geht an alle Leute, die mir bei der Korrektur der Arbeit geholfen haben. Schön, dass ihr euch die Zeit genommen habt!

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während meines gesamten Studiums und während der Promotionsphase.

Ein weiterer Dank geht an Simon. Er weiss hoffentlich wofür!

...I took a walk around the world to ease my troubled mind

I left my body lying somewhere in the sands of time...

Brad Arnold

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1 Allgemeine Einleitung.....	1
1.2 Stand der Technik.....	3
1.2.1 Thermische Si-CVD zur Darstellung von Solarsilicium.....	3
1.2.2 Katalytische Deposition.....	4
1.2.3 Electron-beam induced deposition zur Darstellung von Nanostrukturen	7
1.2.4 Silane als Präkursoren in der Si-CVD	10
1.2.5 Etablierte Methoden zur Darstellung höherer Silan- und Mischsilanpräkursoren	12
2. Zielsetzung und Strategien	26
3. Bearbeitete Projekte.....	30
3.1 Synthese von Präkursoren	30
3.1.1 Cyclopentasilan	30
3.1.2 Synthese von Hexachlordisilan und Octachlortrisilan aus Perchlorpolysilan.....	33
3.1.3 Neopentasilan	33
3.2 Wachstumsverhalten und strukturiertes Wachstum von Silicium-Nanodrähten	34
3.2.1 Ergebnisse.....	34
3.2.2 Veröffentlichungen.....	39
3.2.3 Weiterführung des Projektes.....	39
3.3 Electron-beam induced deposition zum Erzeugen von Metallsiliciden.....	40
3.3.1 Zusammenfassung	41
3.3.2 Veröffentlichungen.....	46
3.4 Wurtz-artige Kupplung zur Synthese höherer Silane.....	46
3.4.1 Synthese von Lithiumtrisilylsilanid	47
3.4.2 Kupplung des Lithiumtrisilylsilanid mit Halogensilanen	47
3.4.3 Kupplung des Lithiumtrisilylsilanids mit Halogenstannanen	49
3.5 Synthese eines Katalysators zur Kupplung von Neopentasilan	52
3.5.1 Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl	53
3.5.2 Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendichlorid	56
3.5.3 Abscheidungsexperimente	57
4. Experimenteller Teil.....	64
4.1 Synthese von Cyclopentasilan	66
4.2 Synthese von Hexachlordisilan und Octachlortrisilan.....	69
4.3 Synthese von Dodecachlorneopentasilan	70
4.4 Synthese von Neopentasilan.....	71
4.5 Deposition unverknickter Nanodrähte.....	72
4.6 Synthese von Lithiumtrisilylsilanid.....	72
4.7 Kupplungsreaktion von Silanen	73
4.8 Kupplungsreaktion von Silanen mit Halogenstannanen	77
4.9 Aufbau von Prop-2-enyltitanocen	80
4.10 Versuchte Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl	86
4.11 Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendichlorid	87
4.12 Substratpräparation.....	90
4.13 Oberflächenimmobilisierung von 3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid.....	91
4.14 Oberflächenmethylierung	92

Inhaltsverzeichnis

5. Zusammenfassung	94
6. Literaturverzeichnis	100
7. Eigene Anteile an Veröffentlichungen in Fachjournalen	114
8. Veröffentlichungen	116
Eidesstattliche Versicherung	145
Lebenslauf	146

1. Einführung

1.1 Allgemeine Einleitung

Hochreines Silicium ist der Grundbaustein der modernen Mikroelektronik und Photovoltaik. Die Darstellung von Silicium erfolgt aus Siliciumdioxid, das in Form von Quarzsand in großen Mengen zur Verfügung steht. Das hierbei gewonnene technische Silicium mit ca. 1% Verunreinigungen wird in Gusslegierungen des Aluminiums, Kupfers, Titans und Eisens verwendet oder in weiteren Reinigungsschritten zu Solar- und Halbleitersilicium mit ca. 0,001% und 10^{-9} % Verunreinigungen¹ verarbeitet. Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese von neuartigen Silanpräkursoren und deren Verwendung in chemischen Gasphasenabscheidungen (chemical vapor deposition, CVD)² zur Herstellung von Siliciumstrukturen.

Unter den Begriff CVD fallen im weitesten Sinne alle Prozesse, bei denen Präkursormoleküle aus der Gasphase auf Oberflächen zersetzt werden. Hierbei scheiden sich auf der Oberfläche dünne Filme ab (Abbildung 1).

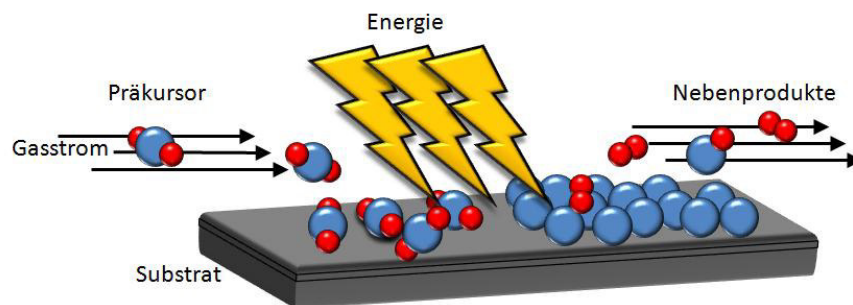


Abbildung 1: Schematische Darstellung des CVD-Prozesses.

Die Zersetzung erfolgt durch Zufuhr von Energie, zum Beispiel in Form von Wärme,³ Licht,⁴ Mikrowellen⁵ oder Elektronen.⁶ Neben der Abscheidungstemperatur sowie Art und Beschaffenheit der verwendeten Oberfläche spielen in CVD-Prozessen auch die Eigenschaften der Präkursoren eine entscheidende Rolle für die Qualität und Morphologie der abgeschiedenen Schichten.

Als Präkursoren kommen alle Arten von Molekülen in Frage, deren Dampfdruck hoch genug ist, dass sie in ausreichender Menge in der Gasphase vorliegen. Sie müssen zudem über eine gewisse Instabilität verfügen, um eine energieinduzierte Zersetzung auf Oberflächen zu ermöglichen.

CVD wird genutzt, um Materialien wie Diamant⁷ und Titanitridschichten⁸ abzuscheiden. Eines der gängigsten Verfahren ist jedoch die thermische Silicium-CVD (Si-CVD).⁹ Bei diesem Verfahren zersetzen sich Silane hitzeinduziert zu kristallinem und amorphem Silicium. Amorphe Siliciumschichten entstehen oftmals, wenn Abscheidungstemperaturen verwendet werden, die weit unter dem Schmelzpunkt von Silicium liegen.¹⁰ Selbst einfach gebaute Präkursoren wie Monosilane zerfallen über verschiedene Intermediate,¹¹ deren Zersetzungstemperaturen höher sein können als diejenigen des ursprünglichen Silanpräkursors. Infolge dessen kann es zu Einschlüssen dieser Intermediate und damit zu ungeordneten Siliciumstrukturen kommen.¹² Amorphe Siliciumstrukturen kommen in Dünnschichtsolarzellen zum Einsatz,¹³ die zwar einen geringeren Wirkungsgrad haben als kristalline Solarzellen,¹⁴ jedoch in der Produktion wesentlich kostengünstiger sind, da sie einerseits weniger Präkursormaterial benötigen und andererseits bei deutlich tieferen Temperaturen hergestellt werden.¹⁵ Dies erlaubt das Aufbringen der Siliciumschicht auf temperaturempfindliche Trägermaterialien¹⁶ wie Kunststoff, was die Produktion formflexibler Solarzellen ermöglicht.

Bei Temperaturen über 600 °C kommt es zu einer Neuordnung der Siliciumatome in den abgeschiedenen Schichten und damit zu einer Umwandlung von amorphem in polykristallines Silicium.¹⁷ Um eine maximale Ordnung zu erreichen, werden entsprechende Si-CVD-Prozesse oft bei Temperaturen von über 700 °C durchgeführt.¹²

Die Morphologie der abgeschiedenen Siliciumstrukturen hängt außerdem von der Beschaffenheit der Oberfläche ab: So ist eine ungeordnete Abscheidung auf amorphen Oberflächen wahrscheinlicher,¹⁸ während auf kristallinen Trägermaterialien die Abscheidung kristalliner Schichten begünstigt ist.¹⁹ Somit kann durch entsprechende Behandlung der Oberfläche die Gestalt und Qualität der abgeschiedenen Schichten beeinflusst werden.²⁰

Bei der katalytischen CVD wird dieser Umstand genutzt, um Siliciumstrukturen gezielt an modifizierten Oberflächen wachsen zu lassen. Hierbei katalysieren auf der Oberfläche befindliche Fremdatome oder -partikel die Abscheidung von Siliciumstrukturen, die nanometergroße Dimensionen annehmen und sich damit von rein thermischen Abscheidungsprodukten durch Aussehen, Morphologie und Abscheidungstemperatur unterscheiden.²¹

Nanometergroße Deponate erhält man auch in einem weiteren CVD-Prozess, der Elektronenstrahl induzierten Deposition (Electron-beam induced deposition, EBID). Hierbei werden Präkursoren bei vermindertem Druck aus der Gasphase auf Oberflächen adsorbiert und mit Hilfe eines Elektronenstrahls zersetzt.⁶ Das EBID-Verfahren wird zur Abscheidung von Metallen, Metalloxiden und Metallcarbiden verwendet.²² Aus Silanen lassen sich so Nanostrukturen aus Siliciumoxid-Kohlenstoff-Gemischen²³ oder Siliciumdioxid²⁴ deponieren.

1.2 Stand der Technik

1.2.1 Thermische Si-CVD zur Darstellung von Solarsilicium

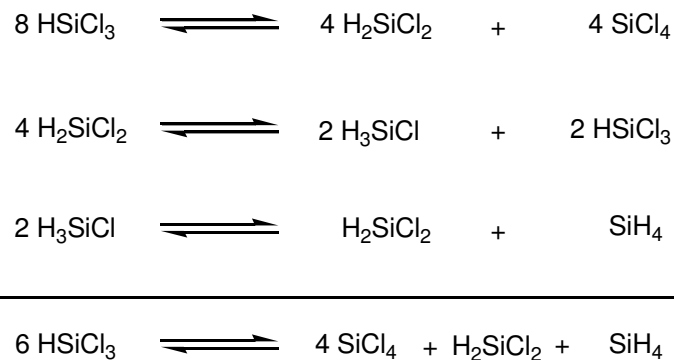
Klassische Beispiele für die thermische Si-CVD sind der industriell angewendete *Siemens*- und *Degussa*- Prozess,^{25,26} bei denen Monosilane hitzeinduziert an Siliciumoberflächen zersetzt werden.²⁷

Im *Siemens*-Verfahren wird technisches Silicium bei Temperaturen von 300-350 °C mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Bei dieser Reaktion entsteht hauptsächlich Trichlorsilan, das destillativ gereinigt wird und im nächsten Schritt, der Rückreaktion, in Anwesenheit von elementarem Wasserstoff bei Temperaturen von 1100-1200 °C an Reinstsiliciumstäben oder -partikeln zu polykristallinem Silicium zerfällt.²⁸ Als Nebenprodukte entstehen Chlorwasserstoff und Siliciumtetrachlorid.²⁹ Obwohl das *Siemens*-Verfahren der gängigste Prozess zur Darstellung von Solarsilicium ist,³⁰ hat es einige Nachteile:³¹ Während der Trichlorsilan-Synthese entstehen größere Mengen Siliciumtetrachlorid, die destillativ vom entstandenen Trichlorsilan getrennt werden müssen.³² Dieser Reinigungsschritt sowie die anschließende thermische Zersetzung des Trichlorsilans sind bis heute die energie- und damit kostenintensivsten Schritte des *Siemens*-Prozesses.³³ Nur ein Teil des verwendeten Trichlorsilans scheidet sich als polykristallines Silicium ab, ein etwa gleich großer Teil wird unverbraucht aus dem Reaktor zurück gewonnen. Da im Zuge der Abscheidung erneut große Mengen Siliciumtetrachlorid entstehen, die sich unter diesen Bedingungen nicht zu Silicium umsetzen lassen, liegt die Abscheidungseffizienz von Trichlorsilan bei nur etwa 30%.²⁹

Obwohl sich der Ablauf des Prozesses durch die Variation einzelner Parameter optimieren lässt,³⁴ ist seine Effizienz gering, sodass alternative Präkursoren für die Abscheidung von Siliciumschichten von großem Interesse sind.³⁵

Im *Degussa*-Prozess wird anstelle von Trichlorsilan Monosilan als Präkursor verwendet.²⁶ Dieses zersetzt sich zwar bei niedrigeren Temperaturen (700 °C) als Trichlorsilan,¹² jedoch zeichnen sich die auf diese Weise abgeschiedenen Schichten durch eine gewisse Inhomogenität aus. Der Grund dafür liegt in den Intermediaten der Abscheidungsreaktion, die als clusterartige Silicium-Wasserstoff-Verbindungen in die Siliciumschicht eingebaut werden. Obwohl sich diese Verbindungen im Zuge der Zersetzung in kristallines Silicium umwandeln, haben sie dennoch einen negativen Einfluss auf die Homogenität der Siliciumschicht.³⁶

Ein weiterer Nachteil des *Degussa*-Prozesses ist das zur Abscheidung verwendete Monosilan, das durch Dismutation von Chlorsilanen gewonnen wird und damit im Vergleich zum *Siemens*-Prozess zusätzlicher Reaktionsschritte bedarf.²⁶ Bei der Synthese entstehen zudem große Mengen Siliciumtetrachlorid als Nebenprodukt (Schema 1).



Schema 1: Trichlorsilan-Dismutation zur Herstellung von Monosilan.

Bei Monosilan handelt es sich zusätzlich um ein hochpyrophores Gas, das, in großen Mengen gehandhabt, beträchtliche Risiken birgt.³⁷

1.2.2 Katalytische Deposition

Bei der katalytischen CVD werden Präkursoren durch oberflächengebundene Metallkatalysatoren zersetzt.⁵ Der postulierte Mechanismus wird *vapor-liquid-solid*-Mechanismus (VLS-Mechanismus) genannt und wurde erstmals von *Wagner* und *Ellis* beschrieben, die ein Wachstum von Silicium-Nanodrähten in Abscheidungs-experimenten mit Siliciumtetrachlorid bei 950 °C auf gesputterten Goldschichten beobachteten.³⁸ Dem Si-CVD-VLS-Mechanismus zufolge katalysieren nano-metergroße Metallpartikel die Zersetzung des Silanpräkursors, woraufhin sich eine flüssige Silicium-Metall-Legierung bildet. Solange dem System kontinuierlich

Präkursor zugeführt wird, wird das aus dem Präkursor freigesetzte Silicium von der Legierung aufgenommen, bis sich bei Übersättigung Silicium als kristalliner Feststoff wieder abscheidet (Abbildung 2).³⁹

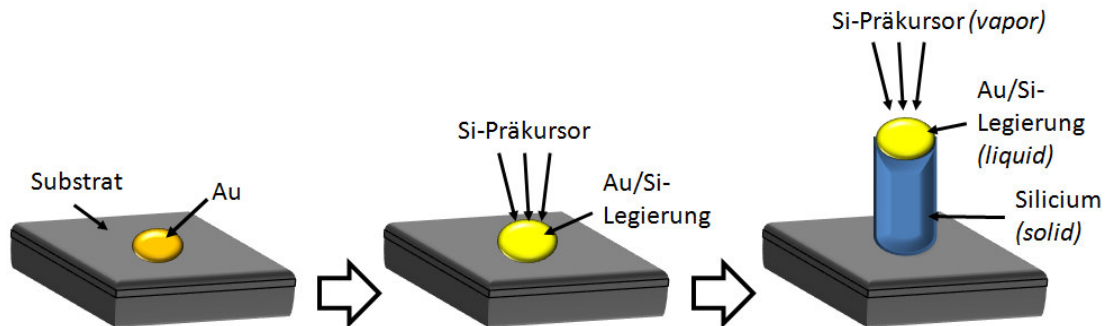


Abbildung 2: Schematische Darstellung des VLS-Mechanismus nach *Wagner* und *Ellis*.

Auf diesem Wege wachsen Nanodrähte, deren Durchmesser weitgehend dem der katalytischen Metallpartikel entspricht⁴⁰ und deren örtliches Wachstum gezielt kontrolliert werden kann, indem das katalytisch aktive Metall nur an bestimmten Stellen des Substrates aufgebracht wird.

Für die katalytische Si-CVD wird heutzutage Gold als katalytisches Metall auf eine Oberfläche aufgebracht. Als Präkursor wird oftmals Monosilan eingesetzt, aus dem sich bei vermindertem Druck und einer Temperatur von über 500 °C Siliciumnanodrähte bilden.⁴¹

Entscheidend für den Durchmesser der Nanodrähte ist die Größe des katalytischen Metallpartikels,⁴² wobei oft neben gesputterten Schichten⁴³ auch Nanopartikel⁴⁴ verwendet werden. Nanopartikel werden durch eine Schutzhülle aus organischen Molekülen vor Agglomeration geschützt. Diese stabilisierten Partikel sind als Lösung kommerziell erhältlich, jedoch ist für die Ausbildung einer Silicium-Metall-Legierung das Entfernen der Schutzschicht notwendig, was hohe Temperaturen für die CVD-Abscheidung verlangt.⁴⁵ Außerdem ist der Einbau von Kohlenstoffverunreinigungen in die Silicium-Nanodrähte unter diesen Bedingungen nicht ausgeschlossen.

Für das strukturierte Aufbringen der Nanopartikel werden die Wechselwirkungen des Stabilisators mit geordneten organischen Molekülen auf einer Oberfläche genutzt.⁴⁶ Diese Methode setzt jedoch Erfahrung mit gezielter Nanopartikel-Synthese und Oberflächenstrukturierungsverfahren wie Micro-contact printing⁴⁷ voraus, was die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens einschränkt.

Gesputterte Schichten bestehen aus reinem Metall und sind daher frei von Fremdatomen. Im Falle des Siliciumträger/Gold-Systems befindet sich das Gold ungebunden auf dem Trägermaterial und kann durch physikalische Einflüsse leicht entfernt werden.⁴⁸ Auf diesem System verursachen Kratzer eine Oberflächenveränderung der gesputterten Goldschicht, was sich in der Qualität der entstehenden Partikel und der Nanodrähte bemerkbar macht. Aus diesem Grund werden Goldschichten, die in Prozessen wie der Photolithographie zum Einsatz kommen, mit einem Haftvermittler (oftmals wenige Nanometer Chrom oder Titan) auf Oberflächen gehalten. Obwohl die Strukturierung dieser Goldschichten durch photolithographische Prozesse etabliert ist, werden diese Muster weitgehend nicht für die strukturierte Abscheidung von Nanodrähten genutzt, da eine Verunreinigung der Nanodrähte durch den Haftvermittler nicht ausgeschlossen ist.⁴⁹

Neben dem Monosilan haben sich als Präkursoren für die katalytische Si-CVD vermehrt die Präkursoren der thermischen Si-CVD etabliert. So wurden bereits Siliciumtetrachlorid,⁵⁰ Trichlorsilan⁵¹ und Dichlorsilan⁵² erfolgreich für die Abscheidung von Silicium-Nanodrähten nach dem VLS-Mechanismus eingesetzt. Diese chlorhaltigen Präkursoren bilden jedoch nur Silicium, wenn Wasserstoff als Reduktionsmittel im Reaktor vorhanden ist.⁵³ Als Nebenprodukt entsteht Chlorwasserstoff, der durch seine ätzende Wirkung die dünne Siliciumdioxidschicht des Trägers entfernt, was sich positiv auf die epitaktische Nanodraht-Abscheidung auswirkt.⁵⁴

Andere chlorhaltige Verbindungen, die sich thermisch auch in Abwesenheit von Wasserstoff zu Silicium umwandeln lassen, sind Hexachlordisilan⁵⁵ und Octachlortrisilan,⁵⁶ deren Zersetzung durch die verhältnismäßig schwache Silicium-Silicium-Bindung (etwa 54 kcal/mol) begünstigt ist.⁵⁷ Gleichzeitig steht pro Präkursormolekül die doppelte oder dreifache Anzahl an Siliciumatomen zur Verfügung, weswegen sich die Abscheidungsraten von Silicium aus diesen Präkursoren gegenüber den Abscheidungsraten von Silicium aus Monosilanen deutlich verbessern. Dieser Umstand findet sich auch bei anderen nicht mononuklearen Siliciumpräkursoren wie dem Disilan wieder.

Während die Länge der abgeschiedenen Nanodrähte eng mit dem verwendeten Präkursor verbunden ist,⁵⁸ ist seine Wuchsrichtung und damit auch die Form stark an die Druckbedingungen im CVD-Reaktor geknüpft. So stellten *Lugstein et al.* bei der

katalysierten Abscheidung von Silicium aus Monosilan eine direkte Änderung der Wuchsrichtung fest, wenn der Druck von 3 auf 15 mbar erhöht wurde.⁵⁹

Neben Gold konnten bis heute auch viele andere Metalle²¹ als Katalysatoren in der CVD nach dem VLS-Mechanismus eingesetzt werden. Hierbei zeigt sich, dass die Abscheidungstemperatur eng mit dem Schmelzpunkt der Silicium-Metall-Legierung zusammen hängt, was bewirkt, dass in einigen Fällen die katalytische CVD mit der thermischen CVD konkurriert. So kann bei hochschmelzenden Silicium-Metall-Legierungen zwar ein Nanodrahtwachstum beobachtet werden, gleichzeitig ist die Abscheidung von dünnen Siliciumfilmen oder Siliciumnanopartikeln unvermeidlich.⁵⁶

1.2.3 Electron-beam induced deposition zur Darstellung von Nanostrukturen

Im EBID-Verfahren wird ein Elektronenstrahl verwendet, um Präkursoren zu Nano- und Mikrometer großen Strukturen auf Oberflächen zu zersetzen. Die Abscheidung erfolgt mit Hilfe eines TEMs (Transmissionselektronenmikroskop) oder REMs (Rasterelektronenmikroskop) auf einem Substrat, das in die Reaktorkammer eingeschleust wird. Die Präkursormoleküle werden im Hochvakuum in die Gasphase gebracht und über ein Injektorsystem in die Abscheidungskammer eingelassen. Die Moleküle adsorbieren an der Oberfläche des Substrats und werden durch den Elektronenstrahl auf der Substratoberfläche gezielt zersetzt (Abbildung 3).⁶⁰ Auf diese Weise können Strukturen mit einer Auflösung unterhalb von 1 nm geschrieben werden.⁶¹

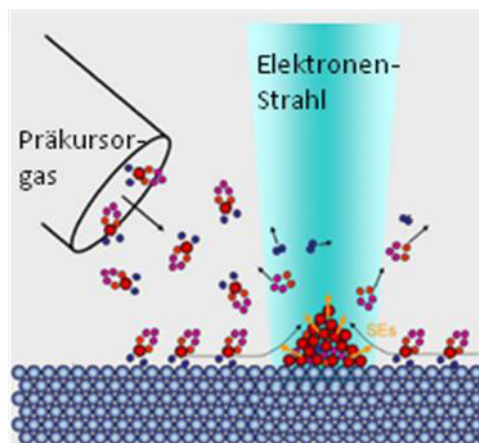


Abbildung 3: Schematische Darstellung des EBID-Prozesses.²²

Im Gegensatz zu thermischen CVD-Methoden dient der EBID-Prozess hauptsächlich zur gezielten Abscheidung von nanometergroßen, metallhaltigen Strukturen, die unter anderem zur Reparatur von Mikro- und Nanoschaltkreisen⁶² oder auch Photomasken⁶³ verwendet werden können. Die Qualität der abgeschiedenen Strukturen wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Die Beschleunigungsspannung des verwendeten Elektronenstrahls⁶⁰ spielt hierbei eine wichtige Rolle, da dieser neben der Zersetzung der Präkursormoleküle auch für die Freisetzung von Sekundärelektronen verantwortlich ist. Sekundärelektronen entstehen durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen der Substratoberfläche, sind nur bedingt fokussiert und haben eine deutlich geringere Energie (<50 eV) als Primärelektronen (Abbildung 4).⁶⁴

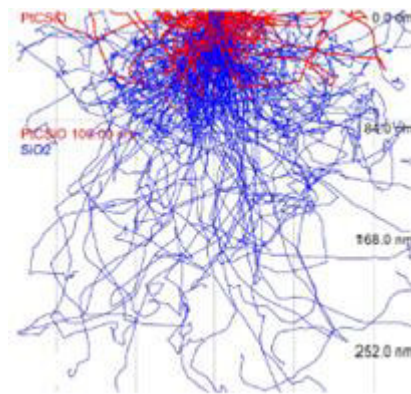


Abbildung 4: Darstellung der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit einer Probe, Simulation der Erzeugung von Sekundärelektronen (blau) und rückgestreute Primärelektronen (rot).⁶⁵

Je größer die Beschleunigungsspannung ist, desto tiefer dringen die Primärelektronen in die Oberfläche ein und desto weiter ist die Streuung der Sekundärelektronen. Bis heute konnte nicht eindeutig geklärt werden, welche Elektronen im EBID-Prozess hauptverantwortlich für die Deposition von Strukturen sind. Da die Deposition jedoch grundsätzlich größer ist als die durch den Primärelektronenstrahl beleuchtete Fläche, ist eine Beteiligung der Sekundärelektronen am Depositionsprozess gesichert.⁶⁶ Die weite Streuung der Sekundärelektronen ist sicherlich einer der wichtigsten, größenlimitierenden Faktoren des EBID-Prozesses, weswegen verstärkt versucht wird, ihre Freisetzung zu steuern und gezielt für die Abscheidung zu verwenden.⁶⁷

Die Qualität der abgeschiedenen Strukturen wird weiterhin durch die physikalischen Parameter der Präkursoren beeinflusst. Da die Abscheidung bei allen CVD-Verfahren aus der Gasphase erfolgt, müssen die verwendeten Präkursoren unter den im Reaktor herrschenden Bedingungen gasförmig sein.⁶ Gleichzeitig müssen sie sich hinreichend leicht durch den Einfluss von Elektronen zersetzen lassen. Für die Abscheidung metallhaltiger Strukturen werden daher oft Metallcarbonyle verwendet, die über eine gewisse Instabilität verfügen und sich hinreichend gut in die Gasphase bringen lassen.²² Als Nebenprodukte der Abscheidung entstehen Kohlenstoffablagerungen und Kohlenmonoxid. Letzteres lässt sich als Gas gut aus dem Reaktor entfernen.⁶⁸

Alternativ zu Metallcarbonylen können Cyclopentadienidoverbindungen von Metallen verwendet werden.⁶⁹ Diese zeichnen sich zwar durch eine hohe Sublimierbarkeit⁷⁰ aus, zersetzen sich jedoch im EBID-Prozess zu kristallinen oder amorphen Metallcarbiden oder zu nanogranularen Metallen in einer Kohlenstoffmatrix.⁶ Bei nanogranularen Metallen handelt es sich um einzelne metallische Nanopartikel, die in einer isolierenden Matrix eingebettet sind. Die abgeschiedenen Nanopartikel unterscheiden sich in Form und Größe, sowie im Abstand untereinander, sodass sich das System in Unordnung befindet (Abbildung 5).⁷¹

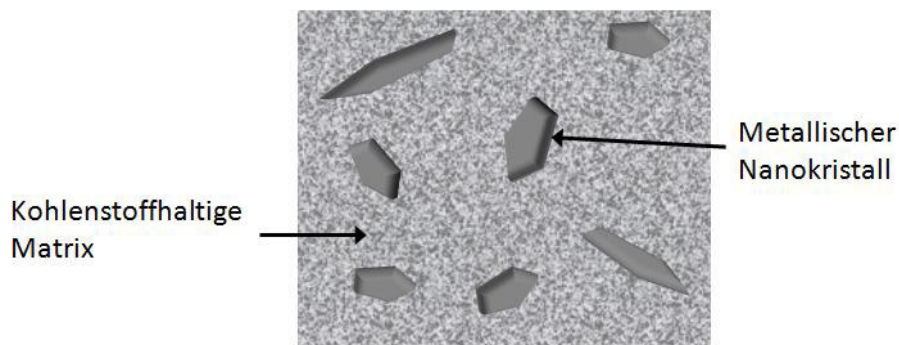


Abbildung 5: Schematische Darstellung nanogranularer Materialien.

Nanogranulare Systeme sind unter anderem für die Untersuchung von Elektronenkorrelationseffekten von Interesse. Der Ladungstransport in nanogranularen Materialien beruht auf Elektronentunnelprozessen zwischen einzelnen Metallpartikeln. Der für diese Materialien typische temperaturabhängige Ladungstransport wird als „correlated variable range hopping“ (korreliertes VRH) bezeichnet und lässt sich durch **(1)** beschreiben:

$$(1) \quad \sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad \begin{array}{l} \sigma_0 = \text{Grenzleitfähigkeit bei hohen} \\ \text{Temperaturen} \\ T_0 = \text{materialabhängige Konstante} \end{array}$$

Das Elektronentunneln zwischen den Nanopartikeln wird durch elektronische Defektzustände begünstigt, die in der Matrix oder dem Substrat auftreten und die Energiebarriere für das Elektronentunneln herabsetzen. Elektronen können weiter tunneln als nur bis zum nächsten Nachbarkorn. Hierbei wird zwischen elastischem Cotunneln, bei dem ein Elektron über mehrere Partikel tunnelt, und inelastischem Cotunneln, bei dem mehrere Elektronen korrelieren und am Tunnelprozess beteiligt sind, unterschieden.⁷²

Dem gegenüber steht das Mott-VRH, bei dem die Elektronen nicht miteinander wechselwirken. Die Leitfähigkeit wird in diesem Fall durch (2) beschrieben:

$$(2) \quad \sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{4}$$

Das Auftreten des Mott-VRH bestimmt den temperaturabhängigen Ladungstransport von ungeordneten Systemen und wird zum Beispiel in amorphen Festkörpern beobachtet, jedoch nicht mit nanogranularen Materialien in Verbindung gebracht.⁷³

Für die Abscheidung reiner Metall- oder Übergangsmetallstrukturen bieten sich kohlenstofffreie Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt an,⁶² die zu weitgehend reinen Strukturen zersetzt werden.⁷⁴ Als Fremdelemente sind in diesen Strukturen hauptsächlich Kohlenstoff und Sauerstoff zu finden, die aus Restgasen in der Reaktorkammer stammen und sich durch verschiedene Maßnahmen, wie zum Beispiel Erwärmen⁷⁵ oder Plasmareinigung,⁷⁶ weiter verringern aber nicht restlos entfernen lassen.⁷⁷

Bisher wurden EBID-Prozesse hauptsächlich zur elektroneninduzierten Zersetzung von jeweils einem einzigen Präkursor verwendet. Neuartig ist die Codeposition von binären Systemen durch die gleichzeitige Verwendung von zwei Präkursoren, wodurch neuartige Systeme geschaffen werden können.

1.2.4 Silane als Präkursoren in der Si-CVD

Aufgrund ihrer geringen Kosten und guten Verfügbarkeit sind Monosilane bevorzugte Präkursoren für viele CVD-Prozesse.³ Als Ausnahme gilt

Hexachlordisilan, das seit wenigen Jahren in größerem Maßstab industriell gewonnen wird und damit zunehmend an Bedeutung für CVD-Prozesse gewinnt.⁷⁸ Für die Darstellung reiner Siliciumstrukturen werden jedoch noch immer hauptsächlich Siliciumtetrachlorid,³⁸ Trichlorsilan, Dichlorsilan und Monosilan verwendet.³ In Bezug auf Handhabbarkeit und Abscheidungsrate der gebildeten Siliciumschichten⁷⁹ sind diese Präkursoren jedoch nicht optimal. Während Monochlorsilane sich generell nur in Anwesenheit von Wasserstoff zu Silicium zersetzen⁵³ und korrodierende Wirkung auf die verwendete CVD-Anlage haben, muss Monosilan in einem zusätzlichen Reaktionsschritt aus Trichlorsilan gewonnen werden. Bei Monosilan handelt es sich außerdem um ein pyrophores Gas, dessen Anwendung mit massiven Sicherheitsrisiken verbunden ist.³⁷

Durch die Verwendung höhernuklearer Silane in CVD-Prozessen verbessert sich die Abscheidungsrate der Siliciumschicht, wodurch weniger Energie für die Deposition verwendet werden muss.⁸⁰ Höhere Silane zersetzen sich auch noch bei Temperaturen, bei denen die Abscheidungsrate für Siliciumschichten aus Monosilan bereits gegen Null tendiert (Abbildung 6).

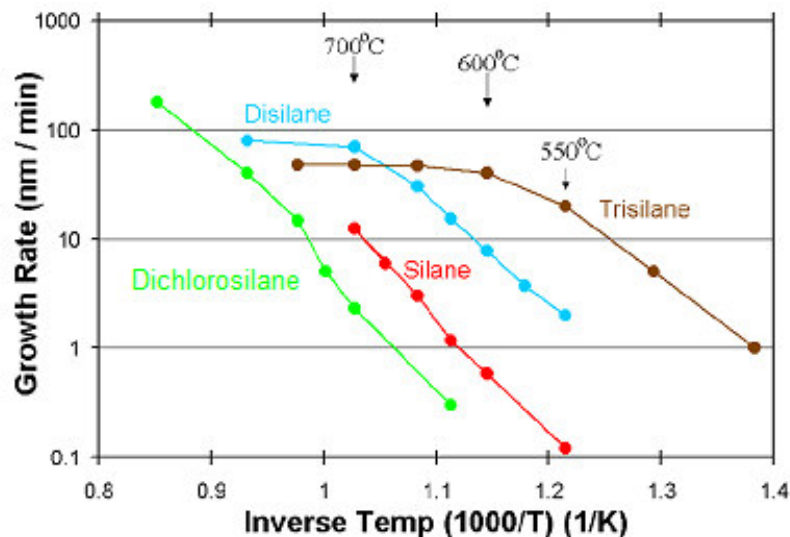


Abbildung 6: Wachstumsraten von Silicium in thermischen CVD-Prozessen mit verschiedenen Präkursoren.⁷⁹

Siliciumschichten aus Trisilan haben verglichen mit Siliciumschichten aus Mono- und Disilan über weite Temperaturbereiche die besten Abscheidungsrate. Ein Grund hierfür könnte in der Instabilität der Silicium-Silicium-Bindung liegen, die wesentlich labiler ist als eine Silicium-Wasserstoff-Bindung (etwa 90 kcal/mol)⁸¹ und damit bewirkt, dass Trisilan sich leichter zersetzt als Mono- und Disilan. Ein

weiterer Faktor für die hohe Wachstumsrate höherer Silane ist die gegenüber dem Monosilan erhöhte Anzahl an Siliciumatomen, die pro Präkursormolekül dem System zugeführt werden.

Sowohl Disilan als auch Trisilan sind flüchtige, hochpyrophore Verbindungen, die in schlechten Ausbeuten durch die Protolyse von Alkali- oder Erdalkalisiliciden gewonnen werden können⁸². Eine Hydrierung der entsprechenden Chlorsilane stellt eine weitere Synthesemethode dar, die sich jedoch aufgrund der hohen Eduktkosten nicht etabliert hat.⁸³ Bedingt durch die kostenintensive Synthese höherer Silane werden diese zwar intensiv beforscht, jedoch nicht in der siliciumproduzierenden Industrie eingesetzt.

1.2.5 Etablierte Methoden zur Darstellung höherer Silan- und Mischsilanpräkursoren

1.2.5.1 Darstellung von Hexachlordisilan und Octachlortrisilan

Hexachlordisilan und Octachlortrisilan sind höhere Silane, die für CVD-Prozesse eingesetzt werden.^{84,56} Beide Moleküle werden aus Perchlorpolysilan (PCS), das durch die Wasserstoffplasma-assistierte Polymerisation von Siliciumtetrachlorid gewonnen wird, hergestellt.⁸⁵

Bei PCS handelt es sich um Chlorsilane unterschiedlicher Kettenlänge,⁸⁶ die zur besseren Handhabung oft in Lösungsmitteln wie Siliciumtetrachlorid, Benzol oder Pentan vorliegen. Dieses Chlorsilangemisch wird durch eine Chlorierung mit elementarem Chlor bei 120 °C in Siliciumtetrachlorid, Hexachlordisilan und Octachlortrisilan sowie einige höhere Chlorsilane gespalten.⁸⁷ Hexachlordisilan und Octachlortrisilan können als flüchtige Silane im Vakuum destillativ aus der Reaktionslösung entfernt und durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden.⁸⁵ Da es sich bei PCS um eine Mischung verschiedener Chlorsilane handelt, deren Größenverteilung sich je nach Herstellungsparametern unterscheidet, gestaltet sich eine Ausbeutebestimmung der einzelnen Silane schwierig und ist Gegenstand aktueller Forschung.⁸⁸ Neben ihrer Anwendung in CVD-Prozessen dienen sowohl Hexachlordisilan als auch Octachlortrisilan als Vorstufen zur Synthese einiger höherer Chlorsilane, insbesondere dem Dodecachlorneopentasilan.⁸⁹

1.2.5.2 Darstellung von Dodecachlorneopentasilan

Dodecachlorneopentasilan wurde zum ersten Mal im Jahr 1953 von *Wilkins* synthetisiert, indem er Hexachlordisilan mit einer katalytischen Menge Trimethylamin umsetzte. Den entstandenen Stoff charakterisierte *Wilkins* mittels Elementaranalyse als $(\text{SiCl}_2)_n$.⁹⁰

In den sechziger Jahren wurde die Reaktion eingehend von *Urry* untersucht, der Tetradekachlorneohexasilan und Dodecachlorneopentasilan als Hauptprodukte der Reaktion beschrieb.⁹¹

Die Umlagerungsreaktion des Hexachlordisilans und des Octachlortrisilans verläuft nach neusten Erkenntnissen über die baseninduzierte Abspaltung von Dichlorsilylen aus dem entsprechenden Chlorsilan und seiner Anlagerung an ein weiteres Chlorsilanmolekül.⁹² Auf diesem Weg wird ein höheres Silan aufgebaut (Abbildung 7).

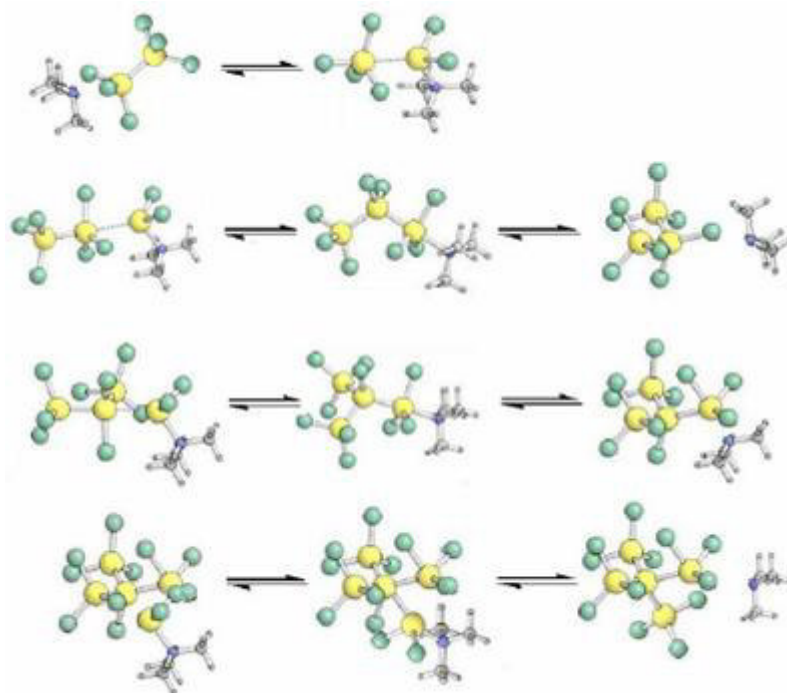


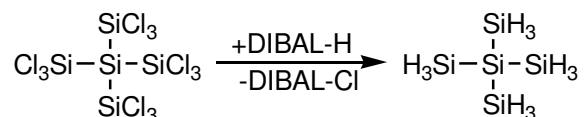
Abbildung 7: Modell der baseninduzierten Umlagerungsreaktion von Hexachlordisilan (gelb=Si, grün=Cl, blau=N, grau=CH₃).

Die Umlagerung von Hexachlordisilan zu Dodecachlorneopentasilan kann auch durch andere Lewisbasen, wie zum Beispiel Sauerstoffbasen,⁹³ initiiert werden. Experimentelle Befunde weisen darauf hin, dass das Reaktionsprodukt Dodecachlorneopentasilan die thermodynamische Senke der Lewisbasen-katalysierten Umlagerungsreaktion von Hexachlordisilan ist und dass die Entstehung höherer Silane nicht stattfindet.⁸⁹ Die Umlagerung von Hexachlordisilan durch

anionische Basen, wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumchlorid, kann nach neuesten Erkenntnissen zu höheren Chlorsilanen führen.⁹⁴

1.2.5.3 Darstellung von Neopentasilan

Dodecachlorneopentasilan dient als Edukt für die Synthese von Neopentasilan (NPS), das als Präkursor in thermischen CVD-Prozessen Siliciumschichten mit hohen Abscheidungsraten erzeugt und sich durch niedrige Zersetzungstemperaturen auszeichnet.⁷⁹ NPS wird in einer Hydrierungsreaktion aus Dodecachlorneopentasilan erhalten. Bei der Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid als Hydrierungsmittel wird Dodecachlorneopentasilan zu gasförmigen, pyrophoren Silanen zersetzt,⁹⁵ sodass für die Synthese das milde Hydrierungsreagenz Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) verwendet werden muss. NPS kann aufgrund seines niedrigen Siedepunktes leicht von dem bei der Reaktion entstehenden, schwer flüchtigen Diisobutylaluminiumchlorid (DIBAL-Cl) getrennt werden. Da die Reaktion komplett lösungsmittelfrei durchgeführt werden kann, wird NPS mit guten Ausbeuten in hoher Reinheit isoliert (Schema 2).⁹⁶



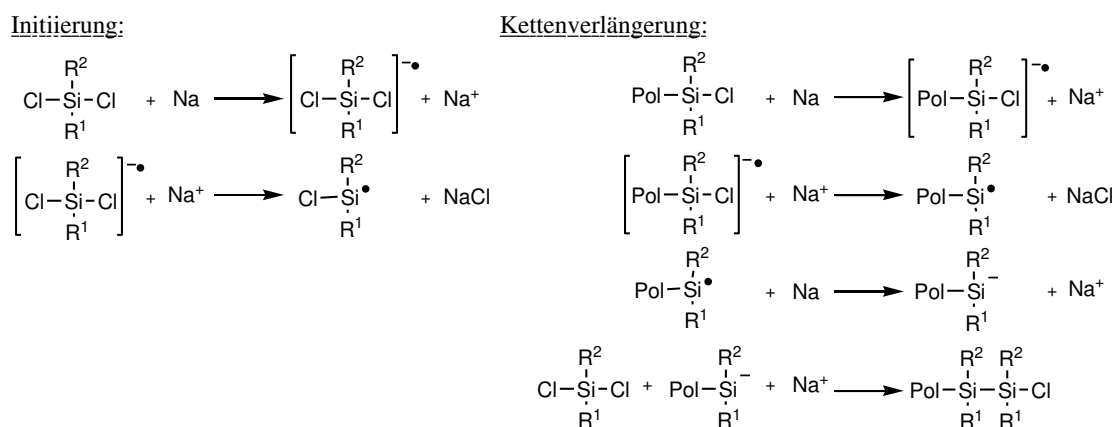
Schema 2: Synthese des NPSs durch Hydrierung von Dodecachlorneopentasilan mit DIBAL-H.

NPS ist eine klare, pyrophore Flüssigkeit mit einem extrapolierten Siedepunkt von 120 °C.⁹⁷

Diese Umstände sowie die unkomplizierte Synthese machen NPS zu einem sehr vielversprechenden CVD-Präkursor.

1.2.5.4 Wurtz-artige Kupplung von Silanen

Eine weitere Syntheseroute für die Darstellung höherer Silane ist die *Wurtz*-artige Kupplungsreaktion von Halogensilanen mit Alkalimetallen. Hierbei können vor allem Dihalogendiorganosilane durch Salzeliminierung zu Ketten und Ringen verknüpft werden.⁹⁸ Es zeigt sich jedoch, dass durch die Variation der Edukte⁹⁹ und Reaktionsbedingungen der Polymerisationsgrad nur zu einem gewissen Grad beeinflusst wird (Schema 3).



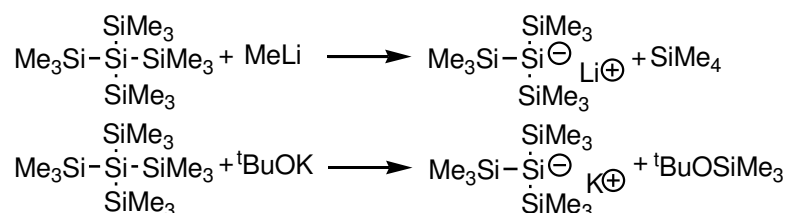
Schema 3: Vorgeschlagener Mechanismus der Wurtz-artigen Kupplung von Silanen (Pol = Polymerkette)⁹⁸

Als definierte, isolierbare Produkte der Wurtz-artigen Kupplung entstehen ringförmige Organosilane, die hauptsächlich vier-, fünf- oder sechsgliedrig¹⁰⁰ vorliegen und deren Größe durch bestimmte Reaktionsbedingungen eingestellt wird.¹⁰¹ Insbesondere Decaphenylcyclopentasilan ist von Interesse, da es in zwei weiteren Reaktionsschritten zu Cyclopentasilan umgesetzt werden kann,¹⁰² und anschließend zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen dient.¹⁰³ Im ersten Schritt erfolgt die Aluminiumtrichlorid-katalysierte Umsetzung des Phenylsilans mit gasförmigem Chlorwasserstoff, wobei die Phenylgruppen abgespalten werden und Decachlorcyclopentasilan entsteht.¹⁰² Eine vollständige Bromierung des Phenylsilans durch die Verwendung von Bromwasserstoff ist unter leicht geänderten Reaktionsbedingungen ebenfalls möglich.¹⁰⁴ Bei einer entsprechenden Hydroiodierung spaltet sich pro Siliciumatom nur eine Phenylgruppe ab.¹⁰⁵

Alternativ zu der Halogenierung durch Halogenwasserstoffe der dritten und höheren Periode kann auch eine Umsetzung von Phenylsilanen mit Acetylhalogeniden erfolgen. Auch hier werden die entsprechenden Aluminiumhalogenide als Hilfsstoffe benötigt, allerdings in stöchiometrischer Menge.¹⁰⁶

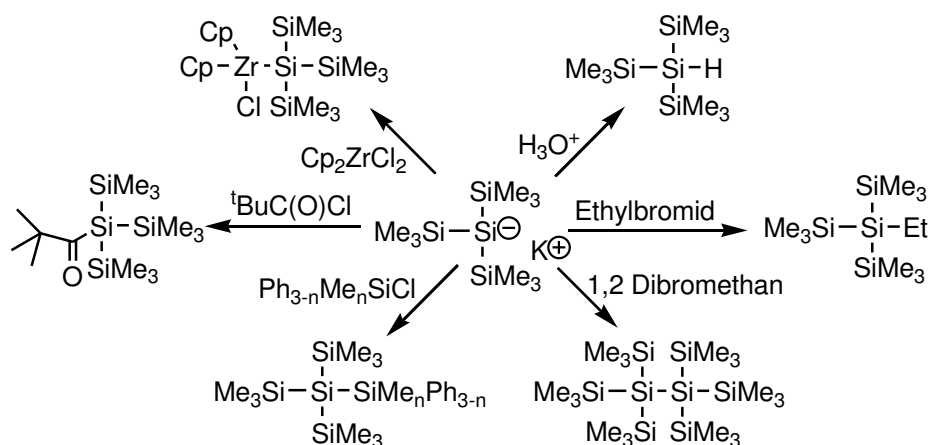
In einem weiteren Reaktionsschritt erfolgt die Hydrierung und anschließende Aufreinigung des Silans, sodass am Ende reines Cyclopentasilan in moderaten Ausbeuten¹⁰⁴ gewonnen wird. Aufgrund seines hohen Siedepunktes (196 °C) wird Cyclopentasilan nicht für CVD-Prozesse verwendet, sondern eher in flüssigkeitsbasierten Abscheidungsverfahren eingesetzt.

Durch die gezielte Darstellung von Monoalkali-Silanidverbindungen kann die *Wurtz*-artige Kupplung für die Synthese definierter, höherer Silanverbindungen eingesetzt werden. Hierbei hat sich unter anderem das 1968 von *Gilman* und *Smith* entwickelte Tris(trimethylsilyl)silylanion etabliert, das als das erste quantitativ isolierbare Silylanion gilt.¹⁰⁷ Bei der von *Gilman* vorgestellten Reaktion wird Dodecamethylneopentasilan mit Methyllithium gespalten und ein lithiiertes Silan erzeugt (Schema 4, oben). 1998 entwickelte *Marschner* eine Synthese für ein chemisch ähnliches Molekül, in der Dodecamethylneopentasilan durch Kalium-*tert*-butanolat gespalten wird (Schema 4, unten).¹⁰⁸



Schema 4: Reaktionsweg zur Synthese von Alkali-Silaniden nach *Gilman* (oben), und *Marschner* (unten).

Das auf diesem Wege erzeugte Tetrahydrofuran (THF)-stabilisierte Kaliumsilanid ist besser löslich und einfacher zu handhaben als das von *Gilman* präsentierte Lithiumsilanid und stellt heute einen Grundbaustein für die baukastenartige Kupplungsreaktion von Organosilanen dar (Schema 5).



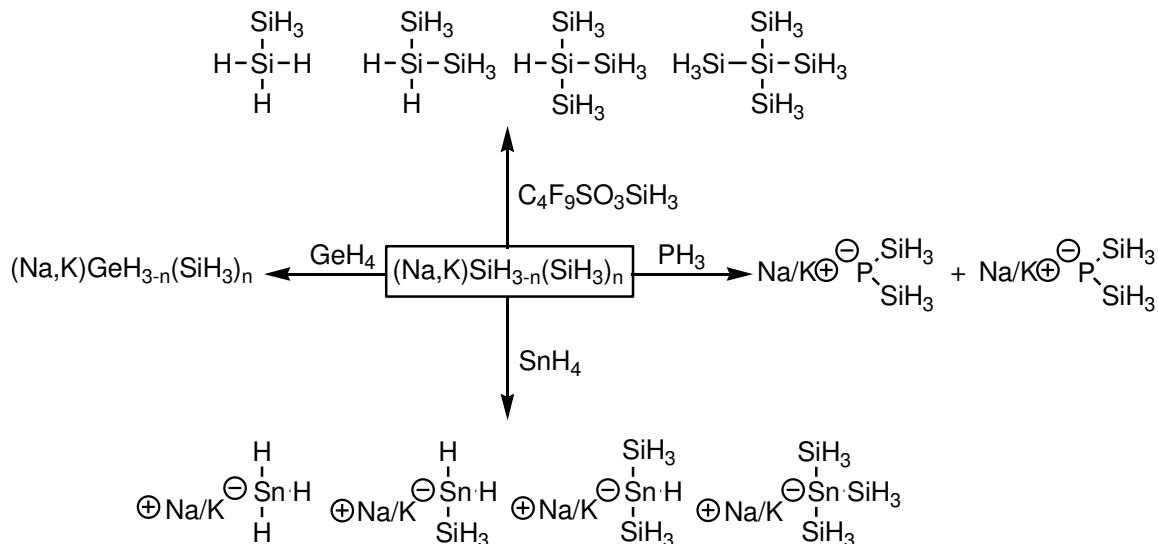
Schema 5: Umsetzung des Kaliumtris(trimethylsilyl)silanids mit diversen Substanzen nach *Marschner*.¹⁰⁸

Da Methylsilane sich in CVD-Prozessen zu Siliciumcarbid¹⁰⁹ zersetzen, sind sie für die Bildung reiner Siliciumschichten nicht geeignet. Versuche, durch eine Art

Schutzgruppenchemie höhere Organosilane aufzubauen und diese im Anschluss zu chlorieren und hydrieren, schlugen fehl.¹¹⁰

Untersuchungen zur Synthese von rein anorganischen Silaniden wurden von *Féher* und *Freund* durchgeführt. Bei der Reaktion von Monosilan mit Kalium beobachteten sie die Entstehung von Kaliummonosilanid und wiesen damit nach, dass die Silicium-Wasserstoff-Bindung durch die Einwirkung von Alkalimetallen gespalten werden kann.¹¹¹ Zusätzlich stellten sie fest, dass sich im Zuge der Reaktion auch größere Silanbausteine bildeten, was für eine Insertion der Alkali-Silanide in Silicium-Wasserstoff- und Silicium-Silicium-Bindungen spricht.¹¹²

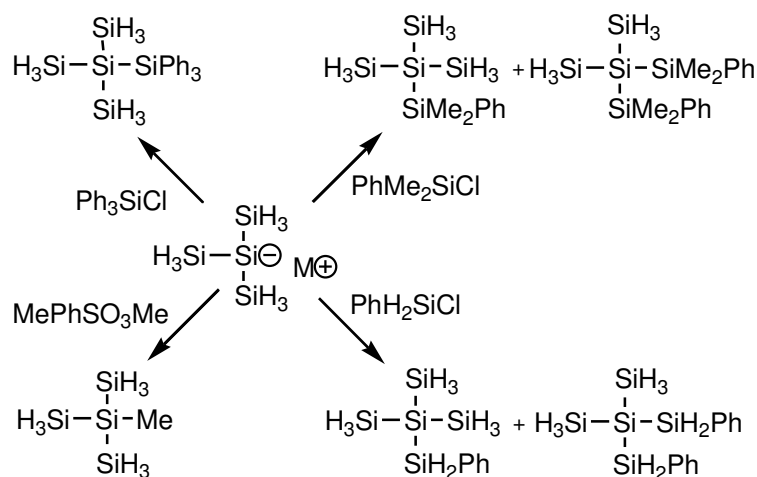
Sundermeyer et al. nutzten als erste die von *Féher* beschriebenen Alkalimetallsilanide für den gezielten Aufbau höherer Silane, indem sie die Natrium/Kaliummonosilanidbausteine und deren höhere Kupplungsprodukte mit Nonafluorbutansulfonsäuresilylester abreagieren ließen. Sie konnten auf diesem Weg NPS mit 55% Ausbeute synthetisieren. Des Weiteren konnte die Gruppe Mischsilane herstellen, indem sie ihre Natrium/Kaliumsilanidmischungen mit German und Stannan umsetzten (Schema 6).



Schema 6: Umsetzung von Alkalisilaniden mit halogenierten Substanzen nach *Sundermeyer*.¹¹³

Die Isolierung des Kaliummonosilanid Bausteins gelang *Wolstenholme et al.*, indem sie das Monosilanid mit Kronenether stabilisierten und so dessen Kristallstruktur bestimmten.¹¹⁴ Eine Umsetzung dieses Bausteins mit Halogensilanen ist jedoch nicht erfolgt.

Im Jahr 2012 publizierten *Stueger et al.* die Synthese des Alkalitrisilylsilanids. Sie verwendeten hierbei die von *Marschner* etablierten Reagenzien analog der Alkali-Funktionalisierung von Dodecamethylnepentasilan, indem sie NPS mit Alkali-*tert*-butanolaten umsetzten. Die Reaktion verläuft, wie schon von *Marschner* beschrieben, mit guten Ausbeuten, allerdings gestaltete sich die Kupplung des Alkalitrisilylsilanidbausteines mit verschiedenen Halogensilanen als schwierig. Nur organische Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten, sowie monohalogenierte Phenylsilane reagieren mit Alkalitrisilylsilaniden im Sinne einer 1:1 Reaktion. Im Falle von komplexeren Reaktionspartnern, die zum Aufbau höherer Silane notwendig sind, konnten nur Produktgemische nachgewiesen werden (Schema 7).



Schema 7: Wurtz-artige Kupplung von Alkalitrisilylsilanid mit verschiedenen Silanen nach *Stueger*.¹¹⁵

Besonders problematisch für definierte Kupplungsreaktionen von Alkali-Silanen ist deren Tendenz, sowohl mit Halogensilanen zu reagieren als auch in die Silicium-Silicium-Bindung höherer Silane zu insertieren. Die auf diesem Wege erzeugten Produktgemische lassen sich nicht auftrennen und erschweren damit den Zugriff auf reine, höhere Silane.

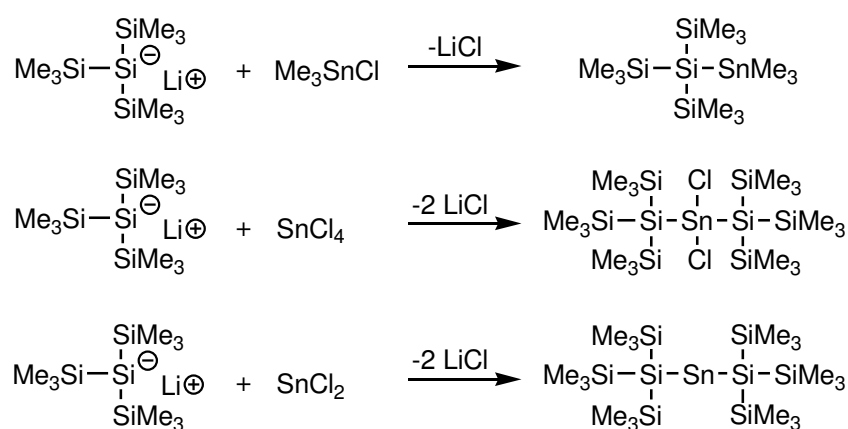
Offen bleibt die Frage, ob eine Umsetzung mit monohalogenierten Nicht-Silicium-Verbindungen, wie zum Beispiel den Verbindungen der Metalle der 14. Gruppe, zur Erzeugung von Mischsilanen möglich ist.

Silan-Metall-Verbindungen sind für die Abscheidung binärer Strukturen, in Bezug auf die Halbleitereigenschaften der Deponate von großem Interesse¹¹⁶. Der Einbau dotierender Elemente in die Siliciumstruktur erfolgt entweder über die Verwendung

einer Präkursormischung¹¹⁷ oder den direkten Einbau von Fremdatomen in die Silanpräkursormoleküle.¹¹⁸

Die *Wurtz*-artige Kupplung bietet sich für die Synthese solcher Mischsilane, insbesondere mit den Elementen Germanium und Zinn, an. Durch die Zersetzung der Silicium-Metall-Verbindungen in CVD-Prozessen können Legierungen erzeugt werden, die sich durch technologisch interessante Eigenschaften wie Elektronenbeweglichkeit¹¹⁹ und Abstimmbarkeit der Bandlücke¹²⁰ auszeichnen. Vielfach sind Halbleiterschichten aus Silicium, Germanium und Zinn nur durch Verwendung der jeweiligen einzelnen Präkursorgase herstellbar.¹¹⁸ Die Drei-Komponenten-Abscheidungstechnik erschwert jedoch aufgrund der verschiedenen Dampfdrücke der verwendeten Gase die genaue Einstellung der gewünschten Stöchiometrie des Systems. Durch die thermische Zersetzung von Stannylsilanen mit German oder Germanylsilanen mit Stannan, ließe sich das System auf ein Zwei-Komponenten-System reduzieren, was die Abscheidung von tertiären Systemen enorm erleichtert. Dieser Ansatz konnte in CVD-Prozessen schon erfolgreich durch die Verwendung von SiH_3GeH_3 mit SnD_4 realisiert werden.¹¹⁸

Höhere, rein anorganische Stannylsilane sind synthetisch schwer zugänglich¹²¹ und zersetzen sich schnell, sodass eine Stabilisierung der Moleküle durch organische Reste notwendig wird.¹²² Unter diesen Bedingungen ist die Synthese einer Vielzahl von Mischsilanen möglich, insbesondere der von *Marschner* entwickelte Baustein konnte schon für die Synthese verschiedener, höherer Stannylsilane eingesetzt werden (Schema 8).

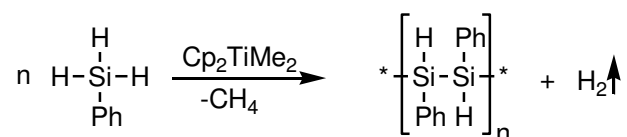


Schema 8: *Wurtz*-artige Kupplungsreaktion von Kaliumtris(trimethylsilyl)silyl mit anorganischen Stannanen nach *Geanangel*.¹²³

Ob sich das von *Stueger* beschriebene Trisilylsilanid-System für die Synthese höherer Organomischsilane eignet, ist in dieser Arbeit untersucht worden.

1.2.5.5 Katalytische Kupplung von Silanen

Samuel und *Harrod* publizierten 1984 die katalytische Aktivität von Dicyclopentadienidotitandimethyl (im Folgenden werden Dicyclopentadienidotitanderivate als Titanocenderivate beschrieben) bezüglich der Kupplungsreaktion von Phenylsilan bei leicht erhöhter Temperatur.¹²⁴ Bei weiteren Untersuchungen konnten neben Silanpolymeren unterschiedlicher Kettenlänge Wasserstoff, Methan¹²⁵ und einige Methylsilane¹²⁶ als Produkte der Reaktion identifiziert werden (Schema 9).



Schema 9: Titanocen-induzierte, dehydrogenierende Polymerisation von Phenylsilan.

Zusätzlich wurden auch sekundäre Silane als Edukte für die Kupplungsreaktion eingesetzt¹²⁷ und andere Metallocene (insbesondere Zirkonocen und Hafnocen¹²⁸ sowie die Metallocene der fünften und sechsten Gruppe) auf ihre katalytische Aktivität hinsichtlich der Silankupplung untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass Metallocene der vierten und fünften Gruppe in der Lage sind Silane zu koppeln. Metallocene der sechsten Gruppe zeigen hingegen wenig oder gar keine katalytische Aktivität.¹²⁹ NMR-spektroskopische Messungen¹³⁰ und der Nachweis von Methangas¹²⁵ deuten darauf hin, dass beim Erwärmen der Reaktion zunächst eine Titanocencarbenspezies entsteht, die mit dem Silan reagiert und einen Silan-Titanocen Komplex zu formen scheint. *Aitken* konnte im Zuge der Reaktion zwei Titankomplexe isolieren und identifizieren, die aus einer spontanen Dimerisierung des Silan-Titankomplexes resultieren könnten. Im Zuge der Reaktion könnte Komplex (A) zu Komplex (B) umgesetzt werden, wobei eine Siliciumspezies abgespalten wird, die zur Polymerisation beiträgt (Schema 10, linker Zweig).¹²⁵

Harrod hingegen nimmt an, dass die isolierten Komplexe Nebenprodukte der Reaktion sind und schlägt einen Mechanismus vor, der durch koordinative Insertionspolymerisation des Silans am Titanocen verläuft (Schema 10).

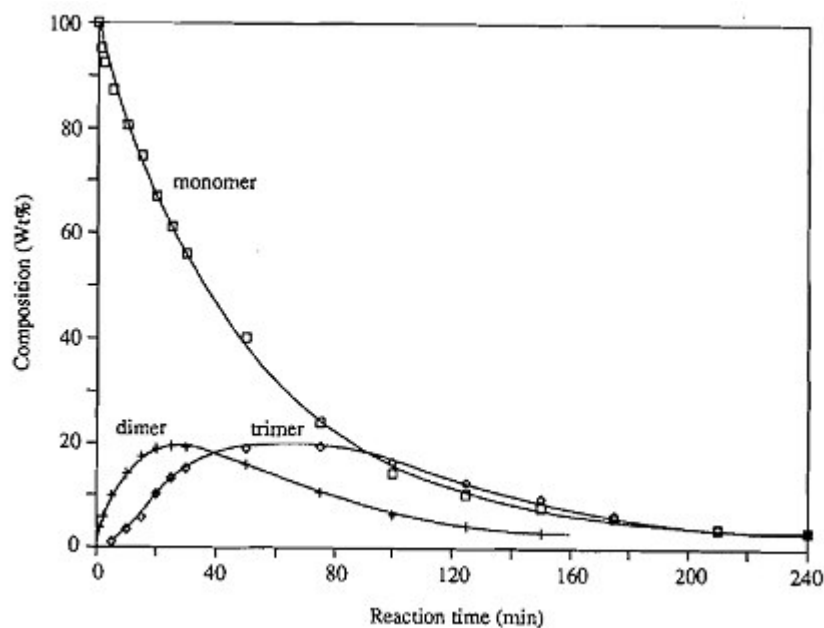
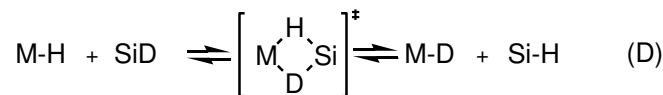
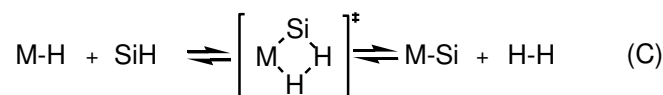
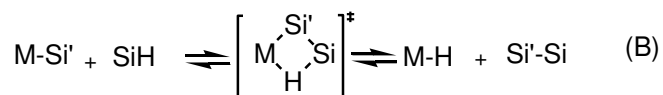
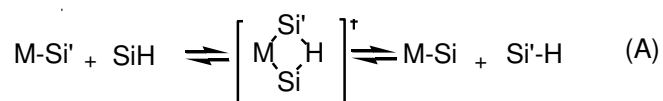


Abbildung 8: Reaktionsverlauf bei der Titanocen-katalysierten Polymerisation von Phenylsilan.¹³²

Mu schlägt daher vor, dass Polysilane von Methylmetallocenen der vierten Nebengruppe kaskadenförmig verlängert werden und dabei zwischenzeitlich frei in der Lösung vorliegen.¹³²

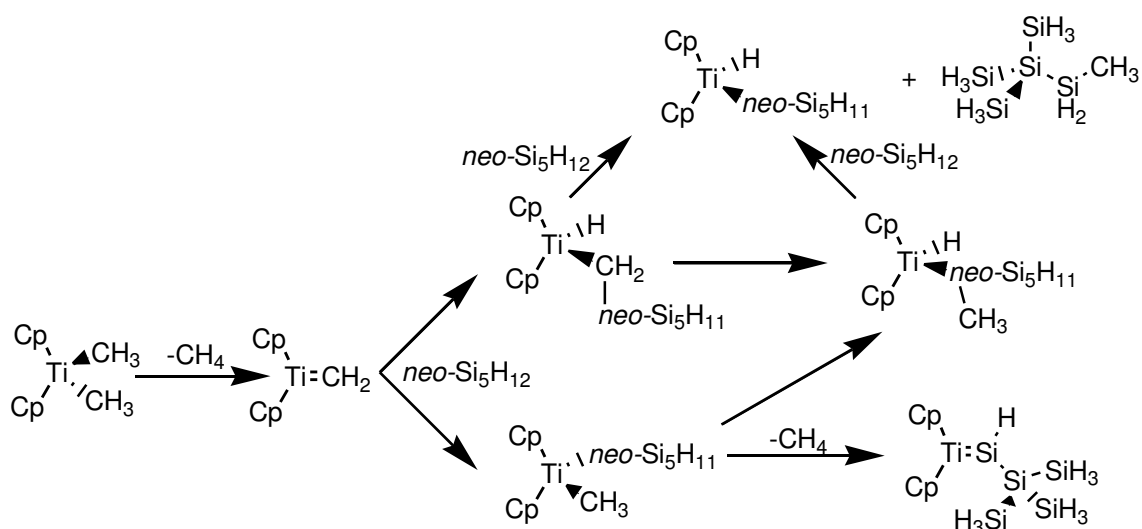
Ein grundlegend anderer Mechanismus, die „ σ -Bond-Metathese“, wurde von *Tilley et al.* vorgeschlagen. Startpunkt des Katalysezyklus ist hierbei ein an den Katalysator gebundenes Silan. Die Silanpolymerisation erfolgt über einen viergliedrigen Übergangszustand. *Tilleys* Mechanismusvorschlag beinhaltet vier verschiedene reversible Teilreaktionen, in denen die Elemente Silicium, Wasserstoff und Titan untereinander Bindungen formen (Schema 11).



Schema 11: Vorgeschlagener Mechanismus der σ -Bond-Metathese von Monosilanen zu Polysilanen nach *Tilley*.¹³³

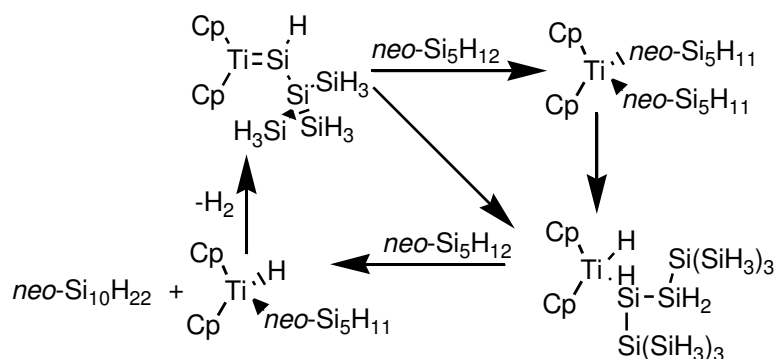
Durch den gezielten Einsatz von deuteriertem Phenylsilan konnte *Tilley* einen Wasserstoffaustausch zwischen den Silanen und dem Metallocen beobachten (Schema 11, Schritt (D)). Auch die Reversibilität der katalytischen Polymerisation wurde nachgewiesen, indem als Edukt für die Reaktion Diphenyldisilan eingesetzt wurde und neben den erwarteten Polymeren auch Monomere gefunden wurden.¹²⁸

Die katalytische Kupplungsreaktion organischer Silane mit Titanocendimethyl ist gut etabliert, über die Kupplungsreaktion anorganischer Silane ist jedoch wenig bekannt. In vorhergehenden Arbeiten wurde Titanocendimethyl zur Kupplung von NPS eingesetzt. Hierbei zeigte sich, dass die Reaktion extrem schnell verlief und unmöglich zu steuern war.¹³⁴ Ein möglicher Grund hierfür könnte in der Natur des NPS liegen. Dieses verfügt im Gegensatz zu dem zuvor untersuchten Phenylsilan über vier reaktive Silyl-Gruppen und kann somit einen höheren Verzweigungsgrad erreichen als Phenylsilanpolymere. Im Zuge der Reaktion konnten dieselben Nebenprodukte nachgewiesen werden, die auch bei der Kupplung organischer Silane gefunden wurden, sodass von dem gleichen Mechanismus ausgegangen werden kann. Aktuelle quantenchemische Rechnungen, die speziell zum Titanocen-NPS-System durchgeführt wurden, deuten auf eine Mischung der von *Mu* und *Harrod* vorgeschlagenen Mechanismen hin. Laut *Holthausen et al.* verläuft die Titanocen-katalysierte Polymerisation von NPS über ein titangebundenes Silylen (Schema 12).¹³⁵



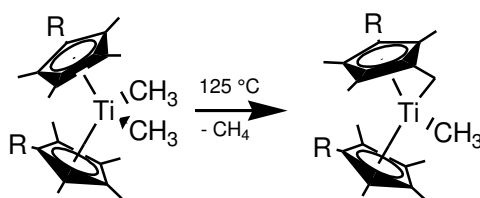
Schema 12: Entstehung der aktiven Katalysatorspezies in der katalytischen Kupplungsreaktion von NPS nach *Holthausen*.¹³⁵

An diese Spezies werden weitere Silane angelagert, woraufhin ein Silandimer entsteht, das durch andere Silanmoleküle vom Katalysator verdrängt wird. Kleinere Silanpolymere liegen daher zu jeder Zeit frei in der Reaktionslösung vor (Schema 13).



Schema 13: Katalysezyklus der katalytischen Kupplungsreaktion von NPS nach *Holthausen*.¹³⁵

Ein Ansatz zur Verlangsamung der Titanocen-katalysierten Polymerisation von NPS ist die Modifikation des Katalysators. Durch das Anbringen sterisch anspruchsvoller Reste an die Cyclopentadienidoliganden des Titanocens kann beispielsweise dessen Öffnungswinkel verändert werden, sodass das katalytisch aktive Titanzentrum sterisch gehemmt ist und eine verminderte Reaktivität des Katalysators erzielt werden kann. Bei der Funktionalisierung von Titanocendimethyl durch mehrere *tert*-Butyl-Gruppen stellte sich jedoch heraus, dass diese nach der Bildung der Carbenspezies verstärkt das Titanzentrum des Komplexes angreifen und somit die Reaktivität des Titanocens komplett unterbinden.¹³⁶ Da diese Reaktion für substituierte Metallocene generell beobachtet wird, ist dieser Ansatz nicht praktikabel (Schema 14).



Schema 14: Thermisch induzierte intramolekulare Reaktion von Methyl(cyclopentadienido)-Derivaten des Titanocendimethyl.¹³⁷

Die Umwandlung eines homogenen Katalysators in einen heterogenen Katalysator ist eine weitere Möglichkeit die katalytische Aktivität eines Systems zu ändern.¹³⁸ Diese Transformation kann durch das Anbringen des Katalysators an eine Oberfläche

Einführung

erfolgen, wodurch dieser an Freiheitsgraden verliert und die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktands abhängt. Dies sollte zu einer Verlangsamung und damit besseren Kontrollierbarkeit der Reaktion führen. Die Modifikation des Titanocendimethyls und seine Immobilisierung auf Oberflächen soll in dieser Arbeit durchgeführt werden.

2. Zielsetzung und Strategien

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung höherer Silane und deren Anwendungen in verschiedenen CVD-Verfahren. Insbesondere verzweigte Silanstrukturen sind für Si-CVD-Prozesse von großem Interesse, da sie sich durch außergewöhnlich hohe Zersetzungsraten auszeichnen. NPS hat in thermischen CVD-Prozessen bereits hervorragende Resultate erzielt,⁷⁹ da es über eine hohe Anzahl an Siliciumatomen im Molekül verfügt und trotzdem einen so hohen Dampfdruck besitzt, dass es sich für CVD-Prozesse eignet. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass es auch für die katalytische CVD^{139,140} sowie für das EBID-Verfahren^{141,142} außerordentlich gut geeignet ist, um nano- und mikrometergroße Silicium-Strukturen zu schaffen.

Im Rahmen der katalytischen CVD bietet sich das bereits etablierte Au-Si-System³⁸ zum Testen von neuen Präkursoren an. Hierfür sollen verschiedene Golddeponate als Katalysator verwendet werden, um NPS zu Silicium-Nanodrähten umzusetzen. Einerseits kann hierfür eine gesputterte Goldoberfläche verwendet werden, die entweder im Zuge der CVD oder im Vorfeld durch Hitzeeinwirkung zu oberflächengebundenen Nanopartikeln umgewandelt wird. Alternativ können Nanopartikel nasschemisch synthetisiert und auf Oberflächen abgeschieden werden.

Eine Methode zur lateralen Strukturierung der abgeschiedenen Nanodrähte kann durch die Strukturierung des Goldkatalysators erfolgen. Hierbei soll der Katalysator strukturiert auf Oberflächen aufgebracht und in der katalytischen CVD zur Abscheidung von Silicium-Nanodrähten aus NPS genutzt werden (Abbildung 9).

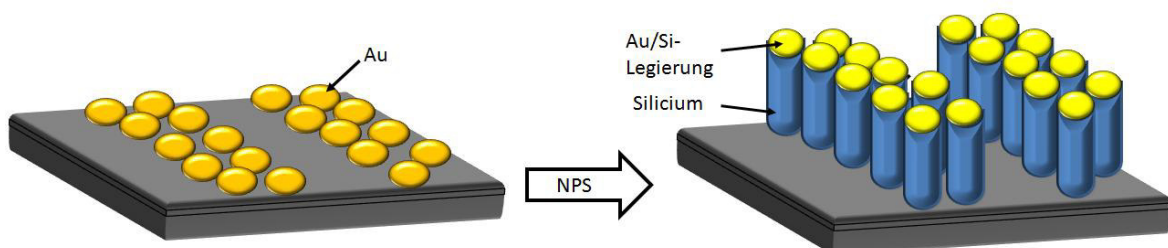


Abbildung 9: Vereinfachte Darstellung der strukturierten, katalytischen Abscheidung von Silicium-Nanodrähten aus NPS.

NPS ist trotz seiner hervorragenden CVD-Eigenschaften noch nie in EBID-Prozessen verwendet worden. Da es sich hierbei um einen Präkursor handelt, der ausschließlich aus Silicium und Wasserstoff besteht, sollte es sich im Zuge des EBID-Verfahrens zu reinen Siliciumschichten zersetzen lassen. Ebenso von Interesse ist die Coabscheidung von

Metallsiliciden zu denen NPS einen vollständig neuen Zugangsweg bietet, indem man es elektronenstrahlinduziert zusammen mit anderen Metallpräkursoren auf einer Oberfläche zersetzt. Neuartig ist dabei die EBID-Abscheidung mit einem dualen Injektorsystem, welches das gleichzeitige Einspeisen und Regulieren zweier Präkursoren-Flüsse und damit eine Steuerung der Zusammensetzung der Deponate ermöglicht (Abbildung 10).

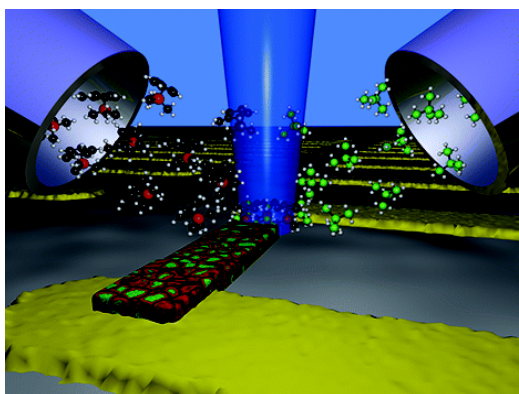
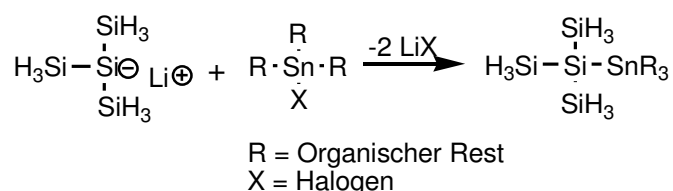


Abbildung 10: Schematische Darstellung des dualen Injektorsystems im EBID-Verfahren.¹⁴¹

Neben NPS sind auch andere höhere Silane für CVD-Prozesse von großem Interesse. Deren Synthese könnte unter anderem über das von *Marschner* entwickelte Baukastenprinzip erfolgen.¹⁰⁸ Vielversprechend scheint hier die von *Stueger* beschriebene Umsetzung von Trisilylsilanid mit halogenierten Phenylsilanen.¹¹⁵ Die organischen Reste sollten das System stabilisieren und können durch bereits etablierte Methoden abgespalten werden, um höhere anorganische Silane zu erhalten.

Das entwickelte Baukastenprinzip könnte des Weiteren als Ansatz zur Erzeugung binärer und dotierter Silicium-Systeme dienen. Hierbei könnte das Trisilylsilanid-Anion mit halogenierten Verbindungen der 14. Gruppe umgesetzt werden (Schema 15).

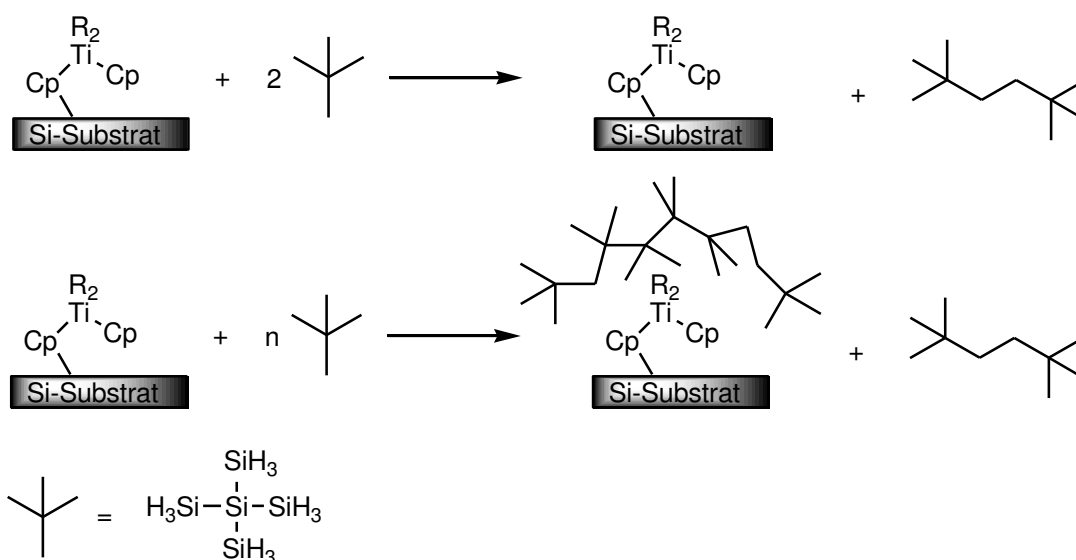


Schema 15: Kupplungskonzept zur Synthese von Stannylsilanen.

Die auf diesem Wege erzeugten verzweigten Stannyl- und Germanylsilane stellen eine neuartige Verbindungsklasse dar, sind aber in ihrer organischen Variante bereits durch *Geanangel* realisiert worden.¹²³

Vorteil dieser Verbindungen ist, dass durch die Elementzusammensetzung der verwendeten Präkursoren ein genaues Verhältnis der abzuscheidenden Elemente eingestellt werden kann. Die Synthese solcher Moleküle gestaltet sich als schwierig, da diese idealerweise wenig oder keinen Kohlenstoff, der sich als Kohlenstoffverunreinigungen coabscheidet, enthalten sollten.¹⁴³ Als Zielmoleküle werden Stannylsilane gewählt, da verschiedene Organohalogenstannane als Reaktanden in großer Zahl zur Verfügung stehen und German als Germaniumquelle leichter verfügbar ist als Stannan als Zinnquelle.¹²¹ Die auf diesem Wege erhaltenen Stannylsilane könnten in katalytischen CVD-Prozessen zusammen mit German abgeschieden werden, um Misch-Nanodrähte mit neuartigen Eigenschaften zu erhalten.

Eine weitere Methode zur Synthese höherer Silane ist die Titanocendimethyl-katalysierte Kupplung von Silanen, die sich jedoch, aufgrund ihrer Unkontrollierbarkeit, nicht für NPS bewährt hat.¹³⁴ Die katalytische Polymerisation von NPS könnte daher mit einem oberflächenimmobilisierten Katalysator durchgeführt werden. Durch die Einschränkung der Freiheitsgrade des Katalysators ist eine deutliche Verlangsamung der Reaktion zu erwarten. Zusätzlich würden höhere Silane nach dem Erreichen eines gewissen Polymerisationsgrades aus der Reaktionslösung ausfallen und die Substratoberfläche und damit den Katalysator blockieren. Hierdurch würde es zu einer Unterbrechung der Katalyse kommen, wobei kürzere Polymerisationsprodukte in der Lösung zurückbleiben. Die Reaktion würde somit zu einem Zeitpunkt abgebrochen werden, an dem die polymerisierten Silane möglichst groß, aber noch mobil genug sind, um für die Si-CVD interessant zu bleiben (Schema 16).



Schema 16: Schematische Darstellung der katalytischen Kupplung von NPS durch einen an einer Oberfläche immobilisierten Titanocen-katalysator.

Zielsetzung und Strategien

Im Zuge dieser Arbeit soll ein oberflächenimmobilisierbares Titanocen synthetisiert und in Abscheidungsreaktionen auf verschiedene Oberflächen aufgebracht werden. Mit dem Ziel möglichst dünne Schichten des Titanocenkatalysators auf Oberflächen zu erzeugen, sollen Optimierungen bezüglich der Wahl der verwendeten Ankergruppen, Oberflächen und Abscheidungsbedingungen durchgeführt werden, um in Zukunft ideale Bedingungen für die katalytische Kupplungsreaktion von NPS durch den oberflächenimmobilisierten Katalysator zu schaffen.

3. Bearbeitete Projekte

3.1 Synthese von Präkursoren

Motivation:

Silane sind bereits in verschiedenen CVD-Prozessen erfolgreich eingesetzt worden.³ Insbesondere höhere Silicium-Wasserstoff-Verbindungen zeichnen sich durch hohe Zersetzungsraten aus und sind daher für die Entwicklung neuartiger Materialien von großem Interesse.^{38,103} Silane werden generell durch Hydrierungsreaktionen aus ihren halogenierten Analoga gewonnen. Für die Synthese höherer Chlorsilane können verschiedene Synthesestrategien verwendet werden.

3.1.1 Cyclopentasilan

Cyclopentasilan ist eines der wenigen literaturbekanntesten, höheren Silanmoleküle, das erfolgreich für die Abscheidung von dünnen Siliciumschichten verwendet wurde. Aufgrund seines hohen Siedepunktes ist es aber für die Si-CVD eher uninteressant. Die Synthese von Cyclopentasilan verläuft über mehrere einzeln publizierte Syntheseschritte,^{102,104} die an dieser Stelle noch einmal detailliert beschrieben werden:

3.1.1.1 Decaphenylcyclopentasilan

Decaphenylcyclopentasilan wurde durch die *Wurtz*-artige Kupplung von Dichlordiphenylsilan mit Lithium gewonnen. Hierbei wurde eine Suspension aus THF und Lithiumgranalien unter Argon zum Sieden erhitzt und Dichlordiphenylsilan hinzugefügt. Zur Aktivierung der Reaktion wurde Hexaphenyldisilan, das vermutlich durch die Anwesenheit der Lithiumgranalien gespalten wird und radikalisch am Reaktionsmechanismus mitwirkt,¹⁴⁴ in katalytischen Mengen eingesetzt. Bei einer langsamen, portionsweisen Zugabe des Chlorsilans färbte sich die Reaktionslösung nach einigen Minuten durch das Entstehen von Silyllithium kirschrot und entfärbte sich nach der Zugabe von weiterem Chlorsilan wieder, um sich nach einigen Minuten erneut kirschrot zu färben. Die Entstehung des Produktes konnte somit durch die Ver- und Entfärbung der Reaktionslösung direkt beobachtet werden. Die Lithiumgranalien nahmen eine goldene Farbe an, die sich in einigen Fällen durch zu schnelle Zugabe des Chlorsilans ins Braunschwarze änderte. Da sich in diesem Fall die Reaktionszeit um ein Vielfaches verlängerte,

wurde davon ausgegangen, dass es in diesem Fall zu einer Oberflächenbelegung der Granalien durch das Silan kam.

Nach einiger Reaktionszeit und der vollständigen Zugabe des Dichlordiphenylsilans und dem vollständigen Verbrauch der Lithiumgranalien blieb die rote Farbe der Lösung erhalten und beträchtliche Mengen an Lithiumchlorid fielen aus. Die Reaktion wurde nach beendeter Silanzugabe weitere drei Stunden zum Sieden erhitzt und dann so lange geringe Mengen Dichlordiphenylsilan zugegeben, bis die Lösung komplett farblos war. Durch Entfernen des THFs und Aufnehmen des Reaktionsgemisches in Benzol konnte Decaphenylcyclopentasilan von dem unlöslichen Lithiumchlorid abgetrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels fiel das luftstabile Reaktionsprodukt oft als farbloser Feststoff aus, andernfalls musste der viskose Rückstand mit Pentan überschichtet werden, wobei sich im Kolben ein farbloser Feststoff bildete, der über mehrere Stunden zu einem festen Block erstarrte. Nach dem Abdekantieren des überstehenden Pentans erfolgte die weitere Aufreinigung des Feststoffes durch Umkristallisation aus Toluol. Auf diesem Weg konnte der fünfgliedrige Phenylsilanring gezielt und mit hohen Ausbeuten synthetisiert werden.

3.1.1.2 Decachlorcyclopentasilan

Decachlorcyclopentasilan wurde durch die Chloridierung von Decaphenylcyclopentasilan hergestellt. Die Reaktion wurde durch Aluminiumtrichlorid katalysiert und lief unter optimierten Bedingungen innerhalb weniger Stunden vollständig ab.¹⁰²

Hierzu wurde eine Suspension aus Benzol und einer katalytischen Menge Aluminiumtrichlorid bei 50 °C mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Sättigung war erreicht, wenn sich über der gelb gefärbten Suspension ein weißer Nebel bildete. Unter schwachem Rühren und konstantem Chlorwasserstoffstrom wurde eine Lösung aus Decaphenylcyclopentasilan so langsam zu der Suspension gegeben, dass der Nebel nie vollständig verschwand. Alternativ wurde die Silanzugabe unterbrochen, bis sich neuer Nebel formte. Durch zu schnelle Zugabe des Phenylsilans kam es in einigen Fällen zu einer unvollständigen Chloridierung. Das erhaltene teil-chloridierte Phenylsilan wurde in diesen Fällen nach Aufarbeitung erneut in Benzol gelöst und in einer weiteren Reaktion vollständig chloridiert.

Nach beendeter Zugabe des Silans wurde der Chlorwasserstoffstrom für weitere 30 Minuten aufrechterhalten, danach erfolgte die Abtrennung des Lösungsmittels durch Kältekondensation. Bei dem Produkt handelte es sich um ein hochviskoses Öl, das über

einen gewissen Zeitraum zu einer wachsartigen Substanz erstarrte. Die zur Analytik notwendige Entnahme einer NMR (nuclear magnetic resonance)-spektroskopischen Probe erfolgte daher vor der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels.

3.1.1.3 Cyclopentasilan

Die Hydrierung von Decachlorcyclopentasilan erfolgte durch Lithiumaluminiumhydrid. Hierbei wurde Decachlorcyclopentasilan in Benzol vorgelegt und unter Eiskühlung eine Lösung aus Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zugetropft. Die zunächst gelbe Lösung entfärbte sich hierbei spontan und große Mengen unlöslicher Aluminiumsalze fielen als farbloser Niederschlag aus. Nach weiterem Rühren unter Eiskühlung wurde die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur belassen. Die Entfernung des Lösungsmittelgemischs erfolgte über eine Destillationsbrücke bei 330 mbar mit Hilfe einer Membranpumpe, die zuvor mehrfach mit Stickstoff geflutet wurde. Da das Produkt temperaturempfindlich war, sollte die Ölbadtemperatur 50 °C nicht überschreiten.

Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches erfolgte eine Abtrennung des Feststoffes durch Filtration (Glasfritte mit der Porengröße 4). Der Niederschlag wurde mehrere Male mit Benzol gewaschen und das vergrößerte Filtrat erneut bei vermindertem Druck eingeeengt. Hierbei fielen erneut geringe Mengen der Aluminiumsalze aus, die aber für die weitere Auftrennung unproblematisch waren. Nachdem der Destillationsrückstand bis auf wenige Milliliter eingeeengt war, erfolgte ein Kondensationsschritt im stehenden Vakuum einer Drehschieberpumpe. Das Benzol wurde bei diesem Schritt weitgehend aus der Reaktionslösung entfernt und Cyclopentasilan sowie Aluminiumsalze blieben zurück. Cyclopentasilan wurde durch einen weiteren Kondensationsschritt im Standvakuum einer Öldiffusionspumpe isoliert, wobei zu hohe Destillationstemperaturen vermieden wurden. Cyclopentasilan konnte auf diesem Weg als klare Flüssigkeit, die ölartig an der Glaswand perlt, in hoher Reinheit isoliert werden. Da das Produkt licht- und temperaturempfindlich ist, sollte es in temperaturunempfindlichen Gefäßen bei Temperaturen zwischen -32 °C und 6 °C an dunklen Orten gelagert werden. Die Ausbeute über alle Schritte lag bei 21%.

Die mehrstufige Synthese des Cyclopentasilans zeigt, wie aufwändig die gezielte Synthese höherer Silane sein kann. Während die einzelnen Syntheseschritte wertvolle Mittel in der Synthese reiner Silane sind, ist die Gesamtsynthese des Cyclopentasilans zu umständlich und kostspielig, um es ernsthaft in der Si-CVD zu etablieren.

3.1.2 Synthese von Hexachlordisilan und Octachlortrisilan aus Perchlorpolysilan

Hexachlordisilan und Octachlortrisilan wurden durch die Chlorierung von PCS hergestellt. Hierzu wurde zunächst das leichtflüchtige Siliciumtetrachlorid destillativ vom PCS getrennt, wobei ein viskoses Öl im Kolben zurückblieb.

Im Folgenden wurde über mehrere Tage bei 120 °C Chlorgas in das PCS, dem in einigen Fällen zur Verringerung der Viskosität Si_2Cl_6 beigefügt wurde, eingeleitet.⁸⁵ Nach einem Tag hatte die Reaktionslösung ihre orange Farbe verloren und blieb bei Raumtemperatur flüssig.

Nachdem keine Veränderung des Reaktionsgemisches festgestellt werden konnte, wurden Hexachlordisilan und Octachlortrisilan destillativ von der Reaktionslösung getrennt. Das Gemisch wurde unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert, wobei die Auftrennung trotz Verwendung einer Vigreuxkolonne nicht vollständig verlief. Da beide Moleküle für die Umlagerung zu Dodecachlorneopentasilan verwendet werden konnten, wurde auf weitere Aufreinigungsschritte verzichtet.

3.1.3 Neopentasilan

Dodecachlorneopentasilan wurde durch die Umlagerung von Hexachlordisilan mit Dimethylethylamin erhalten. Zur lösungsmittelfreien Umlagerungsreaktion von Hexachlordisilan wurde selbiges mit einer katalytischen Menge Dimethylethylamin versetzt und die Reaktionslösung verschlossen für einige Stunden gerührt. Als Nebenprodukt entstand Siliciumtetrachlorid, das durch eine Kälteedestillation von dem entstandenen Dodecachlorneopentasilan entfernt wurde. Der farblose, pulverige Stoff kann bei Bedarf im Öldiffusionspumpenvakuum innerhalb weniger Stunden sublimiert werden, war jedoch für die Umsetzung zu NPS von ausreichender Reinheit, sodass in den meisten Fällen auf diesen Aufreinigungsschritt verzichtet wurde.

Dodecachlorneopentasilan wurde mit DIBAL-H vollständig zu NPS umgesetzt. Hierzu wurde Dodecachlorneopentasilan vorgelegt und unter Eiskühlung langsam ein leichter Überschuss DIBAL-H hinzuge tropft, das im Zuge der Reaktion zu DIBAL-Cl reagierte. Aufgrund der hohen Siedepunkte beider Aluminium-Verbindungen war eine vollständige Reinigung des Produktes durch Kälteedestillation bei 50 °C möglich. NPS konnte hierbei mit Ausbeuten von bis zu 90% isoliert werden.

3.2 Wachstumsverhalten und strukturiertes Wachstum von Silicium-Nanodrähten

Motivation:

Seit der Beschreibung des VLS-Mechanismus durch *Wagner* und *Ellis*³⁸ konnten viele Erkenntnisse bezüglich Wachstumsraten und -geschwindigkeit sowie Details zum Mechanismus²¹ der Gold-katalysierten Abscheidung von Silicium-Nanodrähten gewonnen werden. Als Präkursoren wurden hierbei hauptsächlich Monosilane eingesetzt, die sich erst bei Temperaturen zersetzen, die deutlich über dem Schmelzpunkt der Silicium-Gold-Legierung (363 °C) liegen. Bei höheren Abscheidungstemperaturen kommt es jedoch immer zu einer thermischen Coabscheidung des Siliciums in Form von kristallinen oder amorphen Schichten auf dem entsprechenden Substrat und zu ungewolltem Wachstum und Fehlordnungen der abgeschiedenen Siliciumstrukturen.⁵⁶ Um ungeplante Präkursorzersetzung zu vermeiden, wird versucht, die Abscheidungstemperaturen für Nanodrähte möglichst niedrig zu halten, was präkursorbedingt nicht immer praktikabel ist.

In dieser Arbeit wurde NPS zum ersten Mal für das Wachstum von Nanodrähten verwendet. Der Präkursor zeichnet sich durch seine hohe Anzahl an Siliciumatomen im Molekül und seine damit verbundene, hohe Anzahl an vergleichsweise fragilen Silicium-Silicium-Bindungen aus. Diese Eigenschaften sollten sich in hohen Zersetzungsraten sowie niedrigen Abscheidungstemperaturen bemerkbar machen.

Als Katalysatormaterial sollte das bereits bekannte und viel erforschte System Silicium/Gold auf Siliciumdioxid verwendet werden. Hierbei wurden verschiedene Arten von Goldnanopartikeln für ihre Anwendbarkeit als VLS-Katalysator getestet. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Möglichkeit der ortsselektiven Abscheidung von Silicium-Nanodrähten auf der Oberfläche durch die vorhergehende strukturierte Abscheidung des Goldkatalysators.

3.2.1 Ergebnisse

NPS wurde zum ersten Mal erfolgreich als Präkursor für die katalytische Si-CVD eingesetzt. Hierfür wurde es mit Hilfe eines Argonstroms in den Reaktor eingeleitet, wobei die Reaktionszeit typischerweise eine Stunde betrug. Die Abscheidungstemperatur konnte bis auf wenige Ausnahmen nahe des Schmelzpunkts der Silicium-Gold-Legierung gehalten werden, wobei thermische Siliciumabscheidungen nicht beobachtet werden konnten. Aufgrund dessen ist NPS ein CVD-Präkursor, der ausgesprochen gut für die katalytische

Si-CVD geeignet ist. Als Katalysatoren wurden auf verschiedenen Wegen hergestellte Goldnanopartikel auf nativen Oxidschichten von Silicium(111)-Wafern getestet.

Die Abscheidung von Si-Nanodrähten erfolgte katalysiert durch eine gesputterte 10 nm dicke Lage Gold bei 375 °C. Bei der Untersuchung der Nanodrähte durch REM-Messungen zeigte sich, dass diese vielfach verknickt waren und teilweise über eine Länge von mehreren hundert Mikrometern gewachsen waren, was eine Vervielfachung der literaturbekannten Längen der aus Monosilan abgeschiedenen Nanodrähte bedeutete.⁴⁰ Die Oberflächen einiger Nanodrähte waren mit drahtartigen, kleineren Strukturen belegt, was einen geringen Goldanteil, der das Wachstum kleinerer Nanodrähte an der Oberfläche der Drähte katalysiert, vermuten ließ (Abbildung 11).

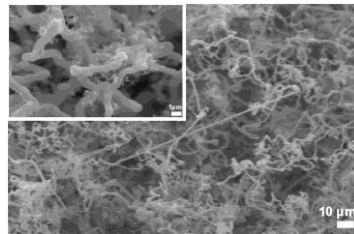


Abbildung 11: REM-Aufnahme der Silicium-Nanodrähte, deren Bildung durch gesputterte Goldschichten katalysiert wurde.

EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)-Mapping der abgeschiedenen Strukturen zeigte einen hohen Goldanteil an der Spitze der Drähte, der Grundkörper des Nanodrahts bestand dagegen aus reinem Silicium (Abbildung 12). TEM-Messungen zeigten zusätzlich den kristallinen Charakter der Drähte mit einem kubischen Gitter. Die katalysierte Abscheidung von Silicium-Nanodrähten aus NPS verlief somit nach dem von *Wagner* und *Ellis* beschriebenen VLS-Mechanismus.

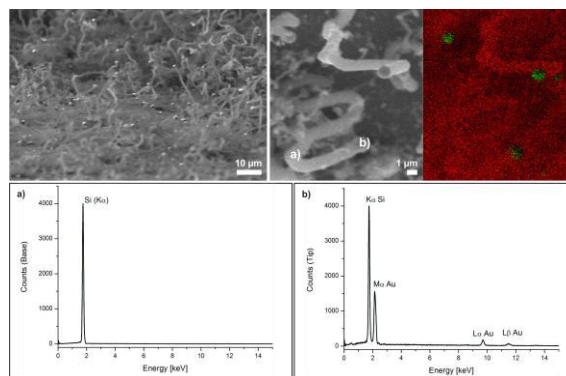


Abbildung 12: EDX/ Mapping Untersuchungen an den Silicium-Nanodrähten. Oben links: Rückgestreute-Elektronen-Image, die helleren Stellen der abgebildeten Nanodrähte deuten auf die Anwesenheit eines schweren Elements (Gold) hin, Oben rechts: EDX-Mapping, grün=Gold, rot=Silicium, Unten: EDX-Spektren der a) Basis, b) Spitze der Nanodrähte

Zur besseren Kontrolle des Durchmessers der produzierten Nanodrähte wurden Goldnanopartikel vor der CVD-Abscheidung durch einen „dewetting“ Schritt auf dem Silicium(111)-Substrat bei 650 °C erzeugt. In diesen Schritt sintert der geschlossene Metallfilm bei höheren Temperaturen zu kleineren Partikeln zusammen. Die Größenverteilung der erzeugten Partikel wird durch die Schichtdicke des gesputterten Films zu einem gewissen Grad kontrolliert (Abbildung 13) und beeinflusst den Durchmesser der abgeschiedenen Nanodrähte.

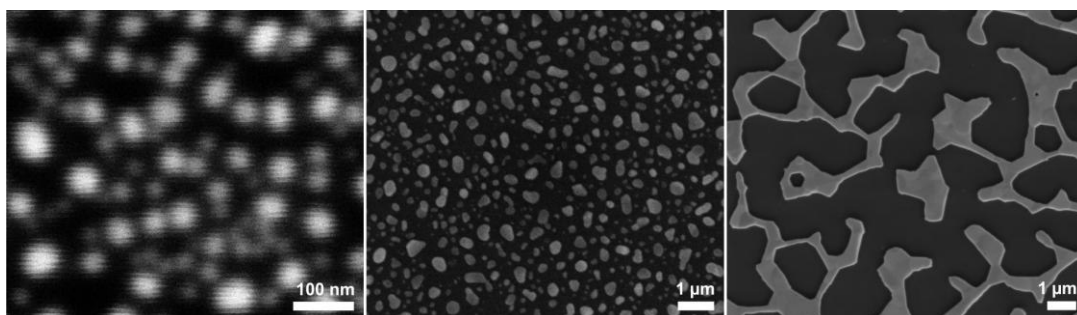


Abbildung 13: Durch einen „dewetting“ Schritt einer 5 nm (links), 10 nm (mitte) und 20 nm (rechts) dicken, gesputterten Goldschicht gebildete Goldnanopartikel.

Si-Nanodrahtwachstum erfolgte auf oben beschriebene Art und Weise bei 375 °C und 650 °C. Es zeigte sich, dass der Durchmesser der Nanodrähte bei niedrigeren Temperaturen am geringsten war, trotzdem verdoppelte er sich gegenüber dem Durchmesser der erzeugten Goldpartikel. Grund hierfür war die Bildung der Silicium-Gold-Legierung, die im Zuge des VLS-Mechanismus entstand und ein größeres Volumen und somit als Schmelzperle einen größeren Durchmesser aufweisen sollte als die ursprünglichen Goldpartikel (Tabelle 1).

Sputterzeit	Durchmesser der Nanopartikel	Nanodrähte bei Abscheidungstemperatur 375 °C	Nanodrähte bei Abscheidungstemperatur 650 °C
30 Sek	30-100 nm	60-100 nm	100-200 nm
60 Sek	170-300 nm	300-500 nm	600-700 nm
120 Sek	-	1000 nm	>800 nm

Tabelle 1: Größenzusammenhang zwischen den verwendeten Nanopartikeln und dem Durchmesser der daraus wachsenden Nanodrähte.

Des Weiteren wurden Goldnanopartikel nasschemisch erzeugt und auf der Aminopropyl-terminierten Oberfläche eines Siliciumträgers abgeschieden. Hierbei wurden die Nanopartikel durch Amino-Gruppen koordiniert und lagerten sich in Abständen von circa einem Mikrometer an.

Es zeigte sich, dass eine Nanodraht-Abscheidung auf diesen Substraten bei Temperaturen unterhalb von 650 °C nicht möglich war. Vermutlich konnten erst bei diesen Temperaturen die organischen Beschichtungen der Nanopartikel entfernt werden, welche daraufhin frei zugänglich für den Silanpräkursor wurden und eine katalysierte Abscheidung der Nanodrähte ermöglichten. Diese Hypothese konnte durch ein vorhergehendes Entfernen der organischen Schichten durch eine H₂-Plasma-Behandlung bestätigt werden. Nach dieser Prozedur waren Nanopartikel-katalysierte Nanodraht-Abscheidungen auch bei Temperaturen von 375 °C möglich (Abbildung 14).

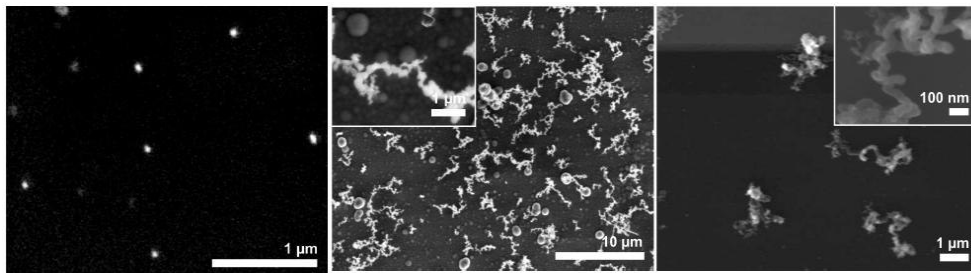


Abbildung 14: Nanopartikel (links) und damit abgeschiedene Nanodrähte nach Plasmabehandlung (mitte) und Pyrolyse (rechts) der Nanopartikel.

Zur strukturierten Abscheidung der Nanodrähte wurde ein weiterer Goldkatalysator, der aus kommerziell erhältlichen „Liquid Bright Gold“ (LBG) gebildet wurde, verwendet. Bei LBG handelte es sich um eine teerartige Substanz, die hauptsächlich aus Terpenen, Gold und Schwefel aufgebaut ist und zur Vergoldung von Porzellan verwendet wird. Das Material wurde in Lösungen aus Chloroform und Toluol auf Silicium(100)-Substrate aufgeschleudert, sodass sich ebene LBG-Schichten auf den Substraten formten. Durch UV (Ultraviolett)-Bestrahlung kann diese Schicht stabilisiert werden, sodass sie nicht mehr in Chloroform löslich war, wobei die Stabilisierung hierbei vermutlich durch eine Quervernetzung der organischen Substanzen des LBG erfolgte.

Im Folgenden wurden LBG-beschichtete Silicium(100)-Substrate für mehrere Stunden durch eine Chrom-Quarz-Maske, wie sie auch in der Photolithographie verwendet wird, mit UV-Licht bestrahlt. Hierbei blieb der nicht belichtete Teil der LBG-Schicht löslich und konnte mit Chloroform vom Substrat herunter gespült werden, während der belichtete Teil der LBG-Schicht auf dem Substrat haften blieb. In einem weiteren Schritt wurden die

organischen Substanzen des LBG entfernt, sodass reines Gold auf der Oberfläche zurückblieb (Abbildung 15). Auf diesem Wege konnten Strukturen erzeugt werden, die bis zu einem Mikrometer klein waren.

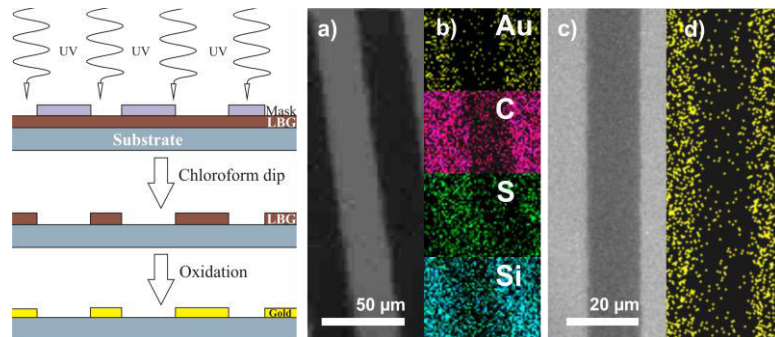


Abbildung 15: Strukturierung von LBG, Schematische Darstellung des Prozesses (links), REM Aufnahme und EDX-Mapping der LBG-Struktur (mitte), REM Aufnahme und EDX-Mapping der Gold-Struktur (rechts).

Das Entfernen der organischen Komponenten der LBG-Schicht erfolgte über thermische oder O₂-Plasma-Behandlung der beschichteten Substrate. Hierbei zeigte sich, dass der Plasmareinigungsprozess zu einem verbundenen Goldnetzwerk führte (Abbildung 16, links), während der thermische Reinigungsprozess in Goldnanopartikeln resultierte (Abbildung 16, mitte).

Die katalytische Aktivität dieser geordneten Goldstrukturen wurde im Folgenden untersucht, indem bei 650 °C für eine Stunde Silicium aus NPS abgeschieden wurde. Die thermisch erzeugten Goldnanopartikel katalysierten die Deposition von Siliciumnanodrähten, während das Goldnetzwerk diese Aktivität erst nach einem „Annealing“-Schritt, bei dem das Netzwerk in Nanopartikel umgewandelt wird, aufwies. Es konnte somit ein lateral strukturiertes Nanodrahtwachstum auf allen Substraten beobachtet werden (Abbildung 16).

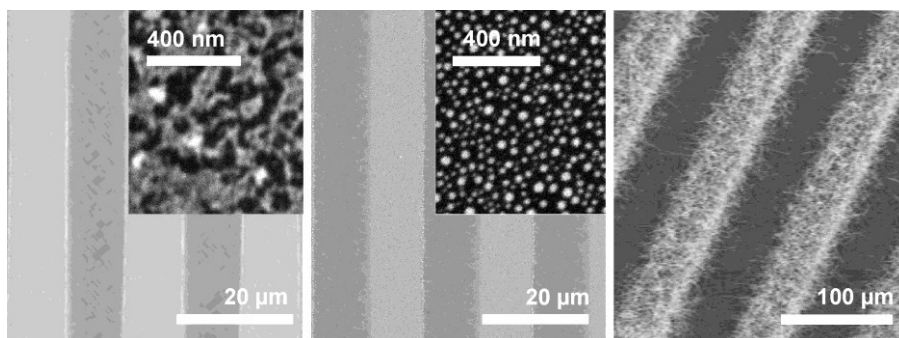


Abbildung 16: LBG-Substrate nach O₂-Plasma (links) und thermischer Behandlung (mitte), strukturierte Abscheidung von Silicium-Nanodrähten (rechts).

3.2.2 Veröffentlichungen

Directed deposition of silicon nanowires using neopentasilane as precursor and gold as catalyst, Kämpken, B.; Wulf, V.; Auner, N.; Winhold, M.; Huth, M.; Rhinow, D.; Terfort, A.; *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2012**, 3, 535-545. doi:10.3762/bjnano.3.62

Facile Preparation of Catalytically Active Microstructured Gold Patterns on Quartz and Silicon Substrates, Kämpken, B.; Heinrich, M.; Auner, N.; Terfort, A. *J. Appl. Surf. Sci.* **2014**, 307, 197-201. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.014

3.2.3 Weiterführung des Projektes

Im Folgenden wurde getestet, ob die Deposition von NPS in Form von unverknickten Nanodrähten möglich ist. Hierfür dürfen sich die Druckverhältnisse im Reaktor im Zuge der Abscheidung nicht ändern, was am besten durch die Verwendung eines Massendurchflussreglers bei vermindertem Druck zu erreichen ist. In diesem Fall wurde anstelle eines Massendurchflussreglers ein Feinregelventil mit einer parallel zur Apparatur geschalteten Argondurchfluss-Messsäule verwendet. Der CVD-Reaktor wurde an eine Drehschieberpumpe angeschlossen und das Vakuum mit Hilfe eines weiteren Feinregelventils auf 0,54 mbar eingestellt. Zum Schutz der Geräte sollte überschüssiges Silan in drei hintereinander geschalteten Kühlfallen ausgefroren werden (Abbildung 17).

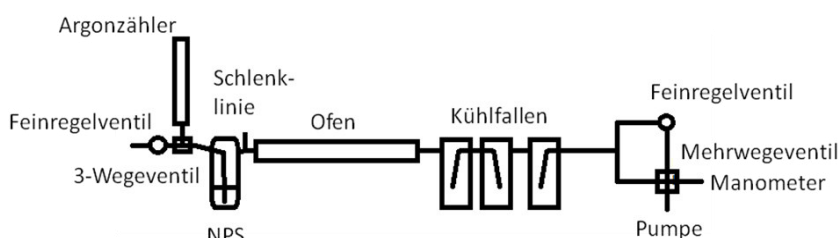


Abbildung 17: Schematische Abbildung der Vakuum-CVD-Apparatur

Die eingestellten Druckbedingungen wurden vor und nach der CVD-Abscheidung kontrolliert und waren weitgehend identisch. Auf eine Messung der Druckbedingungen während der Abscheidung wurde verzichtet, da die Befürchtung bestand, dass unverbrauchte Silane die Messgeräte beschädigen könnten.

Um die Menge von pyrophoren Abgasen, die sich während der Silicium-Abscheidung bildeten, zu verringern, wurde das NPS-Gefäß mit Hilfe eines Kryostaten auf -10 °C gekühlt. Die Kühlung reduzierte die Menge an NPS in der Gasphase, sodass eine Verminderung des Silanverbrauchs beobachtet werden konnte.

Die Abscheidung erfolgte auf teilweise strukturierten, goldbedampften (200 nm) Silicium(111)-Substraten bei 650 °C über einen Zeitraum von 30 Minuten. Die auf diesem

Weg abgeschiedenen Nanodrähte wiesen keinerlei Verknickungen auf und waren mehrere Millimeter lang. Durch die Strukturierung des Goldkatalysators, war eine strukturierte Abscheidung der Nanodrähte möglich (Abbildung 18).

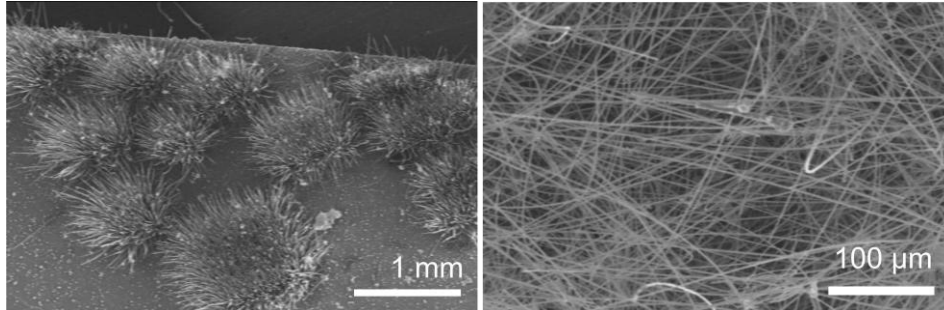


Abbildung 18: Im Vakuum abgeschiedene Nanodrähte

Es konnte gezeigt werden, dass die Deposition von NPS in Form unverknickter Nanodrähte möglich war. Für eine genaue Bestimmung der Abscheidungsparameter bedarf es jedoch noch einiger Verbesserungen. Für eine konstante Portionierung des Präkursors ist ein Massendurchflussregler unumgänglich, zudem sollten Maßnahmen zum Schutz der Pumpe und des Manometers in Form eines vorgeschalteten Entsorgungssystems getroffen werden, da die Entsorgung der in den Kühlfallen gesammelten Abgase ein beträchtliches Sicherheitsrisiko birgt.

3.3 Electron-beam induced deposition zum Erzeugen von Metallsiliciden

Motivation:

Während der EBID-Prozess für die Abscheidung von Elementen aus einem Präkursorgas als etabliert gilt, ist die Abscheidung binärer Systeme weitgehend unerforscht. Von großem Interesse ist unter anderem die Abscheidung von Metallsiliciden, da diese in mikroelektronischen Bauelementen eine wichtige Rolle spielen.¹⁴⁵

Mit Hilfe des EBID-Prozesses konnten Metallsilicide durch die parallele Injektion von zwei Präkursorgasen auf Siliciumsubstraten abgeschieden werden. Hierbei wurde die Menge des injizierten Silanpräkursors variiert, während der Gasstrom des Metallpräkursors konstant gehalten wurde. Als siliciumhaltiger Präkursor wurde NPS, das zum ersten Mal im EBID-Prozess zum Einsatz kam, verwendet. Als metallische Komponenten wurde einerseits Trimethyl(methylcyclopentadienido)platin zur Abscheidung von Platinsiliciden und andererseits Dicobaltoctacarbonyl zur Abscheidung von Cobaltsiliciden verwendet. Durch den Kohlenstoffgehalt beider Metallpräkursoren fand neben der Abscheidung der Metallsilicide immer eine Kohlenstoff-Deposition statt. Die

abgeschiedenen Nanostrukturen wurden auf ihre Verunreinigungen, Zusammensetzung und Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

3.3.1 Zusammenfassung

Platinsilicid-Verbindungen:

Bei der elektroneninduzierten Abscheidung von Platinsiliciden wurden NPS und Trimethyl(methylcyclopentadienid)platin als Präkursoren verwendet. Zur Abscheidung wurden folgende Parameter verwendet:

Beschleunigungs- spannung	Strahlstrom	Grundfläche	Depositionszeit	Dwell-Zeit	Pitch
5 kV	930 pA	1x6 μm^2	60 s	1 μs	20 nm

Hierbei wurde der Strom des Platinpräkursors konstant gehalten und der Silanstrom variiert. Auf diese Weise wurden neun verschiedene Proben unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt. Probe 1 ist hierbei die Blindprobe, deren Abscheidung ausschließlich aus dem Platinpräkursor erfolgte. Mit steigendem Siliciumanteil konnten Platinsilicide mit variierenden Platin-Silicium-Verhältnissen erzeugt werden (Abbildung 19).

Proben Nr	a)	b)
	Si:Pt	Si:Pt
1	0	0,0
2	0,2	0,2
3	0,4	0,4
4	0,8	0,6
5	1,0	0,9
6	1,5	1,3
7	2,2	1,8
8	2,4	2,0
9	2,8	2,3

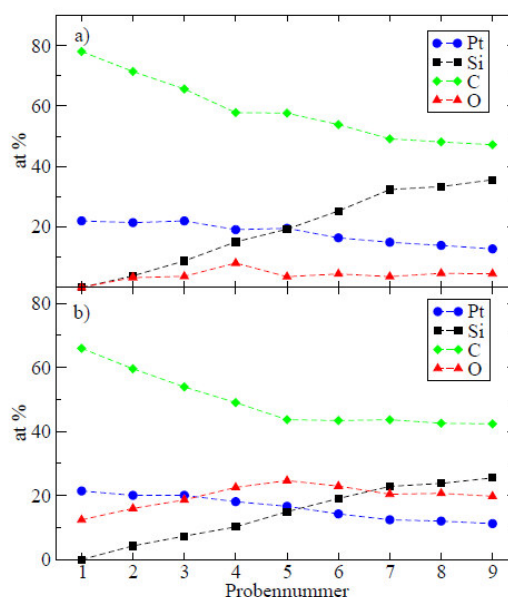


Abbildung 19: Proben a) direkt nach der Deposition und b) nach der Oxidation durch Luftsauerstoff links: mit EDX bestimmte Si:Pt Verhältnisse, rechts: graphische Darstellung der Zusammensetzung aller Proben.

Durch EDX-Messungen vor und nach der Exposition der Substrate an Luft stellte sich heraus, dass diese bedingt oxidationsempfindlich waren. Es blieb jedoch unklar, womit der Sauerstoff in den Proben reagierte. Möglich ist einerseits eine direkte Oxidation des abgeschiedenen Siliciums, andererseits ist ein Einbau des Sauerstoffs in die Kohlenstoffmatrix denkbar. Da der Sauerstoffanteil nach Exposition der Proben an Luft auch für Probe 1 ansteigt, welches kein Silicium enthält, scheint letztere Möglichkeit wahrscheinlicher.

Die Höhe der abgeschiedenen Strukturen wurde durch AFM (atomic force microscope)-Messungen bestimmt. Es zeigte sich, dass die Höhe der Schichten bis zu Probe 4 zunächst mit wachsendem Siliciumanteil zunahm, sich danach trotz weiterer Erhöhung des Siliciumanteils stetig verringerte (Abbildung 20).

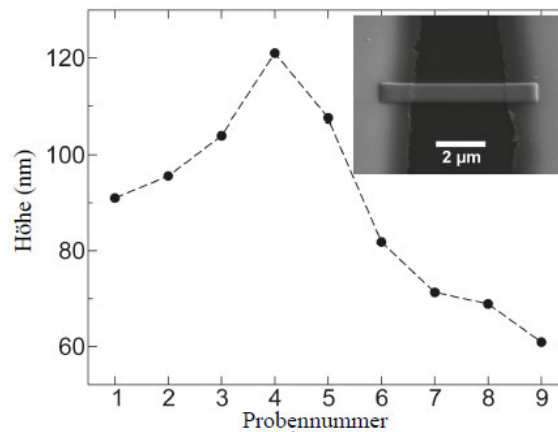


Abbildung 20: Durch AFM bestimmte Schichtdicken der einzelnen Deponate, rechts oben: repräsentative REM-Aufnahme einer durch EBID abgeschiedenen Probe.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen lag in der Abscheidungsart des Siliciums in den Proben 2-4. Siliciumatome scheiden sich in diesen Fällen in der Kohlenstoffmatrix ab, ersetzen einzelne Atome im Kohlenstoffgitter und sorgen aufgrund ihrer gegenüber dem Kohlenstoff vergrößerten Atomradien für ein Ansteigen der Schichtdicke. Dies erklärt auch die mit wachsendem Silanstrom verringerte Abscheidung von Kohlenstoff (Abbildung 20). In Probe 5-9 ändert sich der Abscheidungsmodus des Siliciums, hier ist eine Reaktion der Silane mit den Platinatomen der Deponate denkbar. Die entstandenen Platinsilicide hatten eine höhere Dichte als die zuvor abgeschiedenen Materialien, was zu einer Verkleinerung der Schichtdicke führte.

Widerstandsmessungen ergaben, dass sich die Leitfähigkeiten der Proben untereinander unterscheiden, wobei Probe 6 über den geringsten Widerstand verfügte (Abbildung 21).

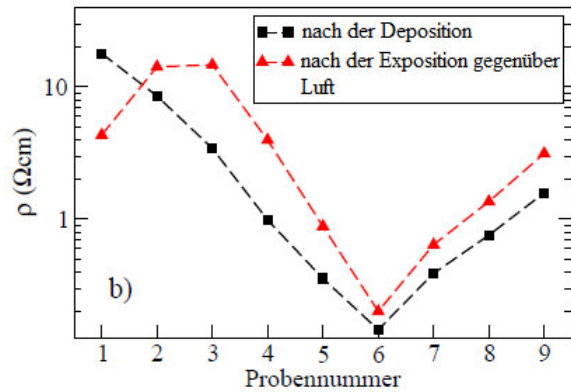


Abbildung 21: Spezifischer Widerstand aller Proben nach der Deposition (Quadrate) und der Oxidation durch Luftsauerstoff (Dreiecke).

Des Weiteren wurden Leitfähigkeitsmessungen an den oxidierten Strukturen in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 2-260 K durchgeführt. Die Leitfähigkeit nahm für alle Proben mit sinkender Temperatur ab: Bei der Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit gegen die Temperatur konnte für alle Proben Mott-VRH oder intermediäres Leitfähigkeitsverhalten beobachtet werden. Die Ausnahmen waren Probe 5 und 6, bei denen die Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit gegen $T^{-1/2}$ in Geraden resultieren und deren Leitfähigkeit damit auf korreliertem VRH beruhte (Abbildung 22).

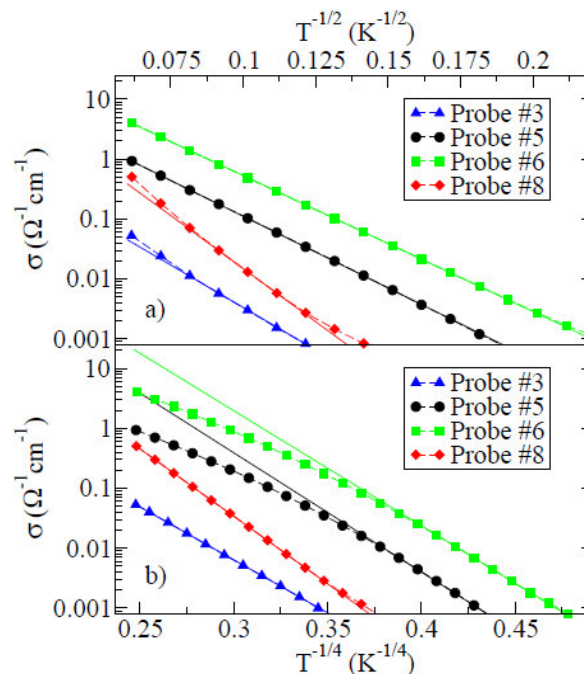


Abbildung 22: Logarithmische Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit ausgewählter Proben unter Verwendung a) des Koeffizienten $a=1/2$ für korreliertes VRH und b) des Koeffizienten $a=1/4$ für Mott-VRH.

TEM-Messungen ergaben, dass alle Platinsilicide in amorpher Form vorlagen, deren Abscheidung in verschiedenen Moden abzulaufen schien. Bis zu Probe 4 fand ein Einbau

des Siliciums in das Kohlenstoffgitter statt, die Leitfähigkeit beruhte auf Mott-VRH oder intermediären Leitfähigkeitsmechanismen. Die Leitfähigkeit der Proben mit höherem Siliciumanteil beruhte erneut auf Mott-VRH oder intermediären Leitfähigkeitsmechanismen. Für Probe 5 und 6 trat eine deutliche Veränderung ein. Die Proben wiesen Leitfähigkeitseigenschaften auf, die dem korrelierten VRH entsprachen, was auf die Ausbildung einer amorphen, nanogranularen Platin-Silicium-Phase der Zusammensetzung PtSi für Probe 5 und Pt₂Si₃ für Probe 6 hindeutete.

Cobaltsilicid-Verbindungen:

Im EBID-Verfahren konnten Cobaltsilicide aus NPS und Dicobaltoctacarbonyl erzeugt werden. Hierbei wurde der Fluss des Cobaltpräkursors konstant gehalten und der des NPSs variiert. Zur Abscheidung wurden folgende Parameter verwendet:

Beschleunigungs- spannung	Strahlstrom	Grundfläche	Dwell-Zeit	Pitch
5 kV	1,6 nA	1x5 μm ²	1 μs	20 nm

EDX Messungen zeigten, dass der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt der Deponate mit steigendem Siliciumanteil abnahmen, während der Cobaltgehalt weitgehend konstant blieb (Abbildung 23).

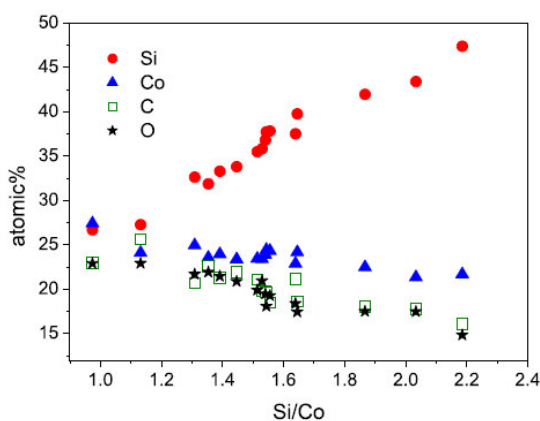


Abbildung 23: Zusammensetzung der Cobaltsilicid-Deponate.

Das Cobalt-Silicium-Verhältnis der Deponate wurde zwischen 1:1 und 1:2,2 variiert, mit dem Ziel CoSi- und CoSi₂-Deponate zu erzeugen.

Bei Betrachtung des spezifischen Widerstandes der binären Strukturen bei Raumtemperatur fiel auf, dass dieser bis zu einem Si/Co Verhältnis von 1,6 weitgehend konstant blieb, danach stieg er rapide an (Abbildung 24).

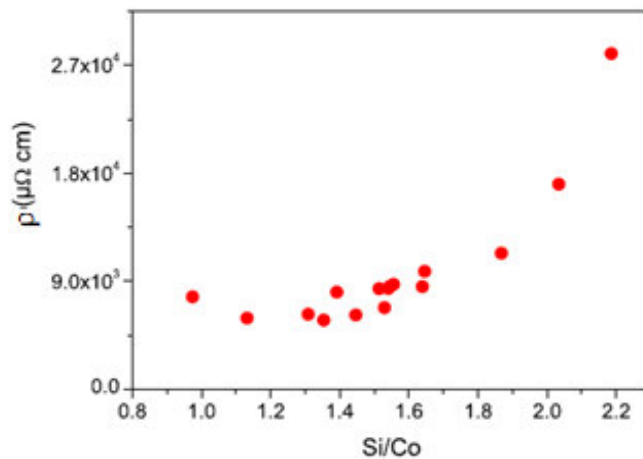


Abbildung 24: Spezifischer Widerstand der einzelnen Co/Si-Präparate.

Ein Grund für dieses Verhalten ist in der Art der Deposition zu suchen. Bei steigendem Siliciumanteil können sich die Siliciumatome entweder an die Cobaltatome anlagern oder mit der Kohlenstoffmatrix des Systems reagieren. Die Anlagerung an die Cobaltatome führt zur Ausbildung von Cobaltsiliciden der Zusammensetzung CoSi oder CoSi_2 und sollte die Gesamtleitfähigkeit des Systems nicht verändern, da Elektronen weiterhin durch die Kohlenstoffmatrix tunneln könnten. Der Einbau von Siliciumatomen in die Kohlenstoffmatrix würde hingegen die Leitfähigkeit des Systems verschlechtern, da eine Veränderung in der Matrix die Tunneleigenschaften der Elektronen direkt beeinflussen kann.

In den abgeschiedenen Systemen konnten beide Szenarien beobachtet werden. Bei Silicium-Cobalt-Verhältnissen bis 1,6 änderte sich der Widerstand der Deponate nicht, somit schien es zur Ausbildung von CoSi und CoSi_2 Systemen zu kommen. Bei höherem Siliciumanteil stieg der Widerstand der Deponate an, was auf eine Reaktion des Siliciums mit der Kohlenstoffmatrix schließen ließ. Die Proben mit Silicium-Cobalt-Verhältnissen $<1,6$ hatten somit quasimetallische Eigenschaften, während Proben mit Cobalt-Silicium-Verhältnissen $>1,6$ isolierende Eigenschaften aufwiesen.

Die Natur der isolierenden Deponate wurde daraufhin durch temperaturabhängige Messungen und die logarithmische Auftragung der gemessenen Leitfähigkeit gegen $T^{-1/2}$ untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die eingetragenen Daten nur bei niedrigen und mittleren Temperaturen einem linearen Verlauf folgen, bei höheren Temperaturen wichen sie von ihrer linearen Anpassung ab (Abbildung 25).

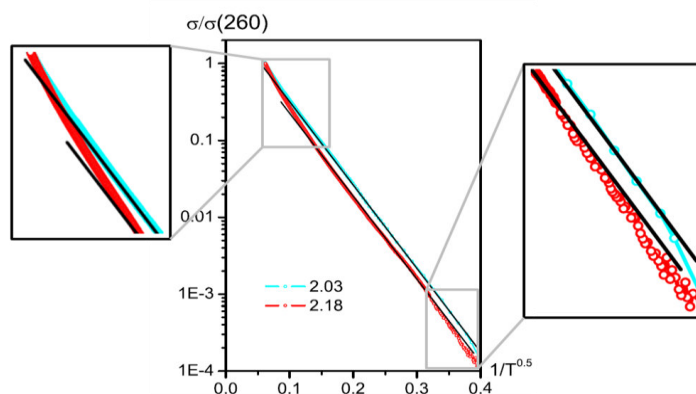


Abbildung 25: Logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit der Proben mit dem höchsten Silicium-Anteil (Si:Co, 2,03 - blau; 2,18 - rot) gegen $1/T^{1/2}$ normiert auf den Wert bei 260 K. Lineare Anpassung unter Verwendung des Koeffizienten $a = 1/2$ für korreliertes VRH (schwarz). In Vergrößerung: Abweichung der Messergebnisse vom idealen Verlauf.

Der Kurvenverlauf ließ somit für diese Deponate auf korreliertes VRH bei niedrigen und mittleren, nicht aber hohen Temperaturen schließen, was darauf hindeutete, dass die Leitfähigkeit des Systems zwar durch Tunneleigenschaften der involvierten Elektronen bestimmt ist, jedoch nur bedingt dem Schema für nanogranulare Systeme folgt. Die hier erzeugten Cobaltsilicide schienen eher als Nanopartikelcluster und nicht als einzelne Nanopartikel in der Kohlenstoffmatrix vorzuliegen.

3.3.2 Veröffentlichungen

Binary Pt-Si Nanostructures Prepared by Focused Electron-Beam-Induced Deposition, Winhold, M.; Schwalb, C. H.; Porrati, F.; Sachser, R.; Frangakis, A. S.; Kämpken, B.; Terfort, A.; Auner, N.; Huth, M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9675–9681. doi:10.1021/nn203134a

Fabrication and electrical transport properties of binary Co-Si nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition, Porrati, F.; Kämpken, B.; Terfort, A.; Huth, M. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 053707. doi:10.1063/14790320

3.4 Wurtz-artige Kupplung zur Synthese höherer Silane

Die in der Decaphenylcyclopentasilan-Synthese verwendete Wurtz-artige Kupplung von Dihalogensilanen mit elementaren Alkalimetallen liefert neben cyclischen Silanen polymere Silane variabler Kettenlänge.⁹⁸ Die von *Gilman* und *Marschner* beschriebene gezielte Alkali-Funktionalisierung von Dodecamethylneopentasilan durch Methyllithium oder Kalium-*tert*-butanolat und der anschließenden Kupplung mit diversen Halogenverbindungen hingegen, macht die gezielte Synthese von höheren organischen Silanen nach Baukastenprinzip möglich.^{107,108} Die von *Stueger* beschriebene Aktivierung

von NPS durch Kalium-*tert*-butanolat und anschließende Kupplung mit verschiedenen Chlorsilanen führt hingegen nicht zu definierten Strukturen.¹¹⁵

3.4.1 Synthese von Lithiumtrisilylsilanid

Bei der Umsetzung von NPS in THF mit Na/K-Legierungen bildete sich ein Gemisch von verschiedenen Silylsilaniden, das über einen Zeitraum von wenigen Minuten polymerisierte. Es wurde daher der von *Gilman* eingeführte Weg für die Spaltung von Dodecamethylneopentasilan auf NPS übertragen. Hierfür wurde eine Lösung von NPS in THF bei -30 °C vorgelegt und 1 Äquivalent Methyllithium in Diethylether zugetropft. Bei der Zugabe wurde eine Gelbfärbung der Lösung und eine Gasentwicklung beobachtet. Bei der NMR-spektroskopischen Vermessung der Reaktionslösung wurden Lithiumtrisilylsilanid und Reste von Methylsilan als einzige Produkte identifiziert, was für eine saubere Abspaltung einer Silylgruppe des NPSs spricht.

Es zeigte sich, dass Lithiumtrisilylsilanid nur gelöst in THF bei -30 °C stabil war und beim Hinzufügen anderer Lösungsmittel oder Erwärmen auf Raumtemperatur zu einem unlöslichen, rot-orangen Feststoff reagierte. Eine Kristallisation des Lithiumtrisilylsilanids analog zu den Lithiumsilaniden von *Wolstenholme*¹¹⁴ oder *Becker*¹⁴⁶ war somit nicht möglich.

Schon *Féher* brachte die Rotfärbung von Alkalisilanid-Lösungen mit der Insertion von Silaniden in Silicium-Wasserstoff-Bindungen und somit der Entstehung lithierter, THF-stabilisierter Silanidpolymere in Verbindung, die als farbige, unlösliche Festkörper aus der Lösung ausfallen, sobald sie zu groß sind oder nicht mehr durch THF koordiniert werden können.¹⁴⁷ Bei dem Versuch, die Reaktion vor der Ausbildung von unlöslichen Polymeren durch die Zugabe von trockenem, gelöstem Chlorwasserstoff abubrechen, entfärbte sich die orangene Lösung spontan und ein farbloser Feststoff fiel aus. Der Feststoff erwies sich als unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und zersetzte sich bei der Zugabe wässriger Lauge unter heftiger Gasentwicklung, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei um ein höheres Polysilan handeln könnte.¹⁴⁸

Aufgrund seiner Tendenz zu polymerisieren, wurde Lithiumtrisilylsilanid immer frisch zubereitet und sofort mit den jeweiligen halogenierten Bausteinen umgesetzt.

3.4.2 Kupplung des Lithiumtrisilylsilanid mit Halogensilanen

Für die Synthese höherer Silane wurden 0,5 Äquivalente des Dihalogensilans in einer Lösung aus THF oder Toluol bei -10 °C zu einer Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF zugetropft, wobei die gelbe Farbe der Reaktionslösung zunächst kräftiger wurde. Die

Reaktion wurde für etwa drei Stunden in der Kälte gerührt und dann innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht. Hierbei sollte eine zweifache Addition des Lithiumtrisilylsilanids an das Dihalogensilan stattfinden (Schema 17).



Schema 17: Wurtz-artige Kupplung mit Halogensilanen.

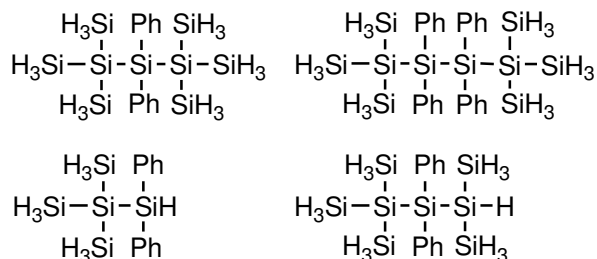
Bei der Zugabe von anorganischen Halogensilanen zu Lithiumtrisilylsilanid in THF kam es zu einem spontanen Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb über orange ins rot, was mit einer verstärkten Polymerisation der Lithiumsilanide in Verbindung gebracht wurde. Die Reaktion konnte durch die Zugabe von Chlorwasserstoff abgebrochen werden, wobei eine große Menge eines farblosen Feststoffes aus der Lösung ausfiel. Die NMR-spektroskopische Analysen der wenigen löslichen Produkte wiesen verbreiterte Signale im ^1H und ^{29}Si -HMBC (heteronuclear multiple bond correlation)-Spektrum auf, sodass als Produkte polymerisierte Silane unterschiedlicher Kettenlänge angenommen wurden.

Bei der Kupplung von Lithiumtrisilylsilanid mit Dichlordiphenylsilan entfärbte sich die Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von einer Stunde, was auf ein Abreagieren der Lithiumsilanide hindeutet.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel durch Kältekondensation entfernt und mittels GC/MS (Gaschromatographie/Massenspektroskopie)-Messungen die Abwesenheit von flüchtigen Silanen festgestellt. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und durch Dekantieren von dem entstandenen Lithiumchlorid getrennt. GC/MS-Analysen zeigten ein Produktgemisch, das aus Dichlordiphenylsilan, Chlordiphenylsilan, Diphenylsilan und einer Reihe höherer Additionsprodukte bestand.

Die Monosilane ließen sich durch Vakuumdestillation und mildem Erwärmen zwar leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen, jedoch zeigt insbesondere die Anwesenheit von Chlordiphenylsilan und Diphenylsilan, dass zu einem gewissen Maße ein Chlor-Wasserstoffaustausch an den Silanen stattfindet, was die Reaktion extrem unspezifisch macht.

Die höheren Additionsprodukte der Reaktion ließen sich durch gängige Trennverfahren wie Gradientensublimation nicht voneinander trennen und konnten massenspektroskopisch als die in Schema 18 dargestellten Produkte identifiziert werden.



Schema 18: Kupplungsprodukte der Wurtz-artigen Kupplung des Lithiumtrisilylsilanids mit Dihalogendiphenylsilanen.

Um den Wasserstoff-Chloraustausch in der Reaktion zu unterbinden, wurde anstelle von Dichlordiphenylsilan Difluordiphenylsilan als Kupplungsreagenz eingesetzt. Da die Silicium-Fluor-Bindung sich durch eine höhere Bindungsstärke gegenüber der Silicium-Chlor-Bindung auszeichnet und die Salzeliminierung des Lithiumfluorids gegenüber dem Lithiumchlorid energetisch begünstigt ist,¹⁴⁹ sollte die Kupplungsreaktion von Lithiumtrisilylsilanid mit Difluordiphenylsilan effektiver ablaufen als mit Dichlordiphenylsilan.

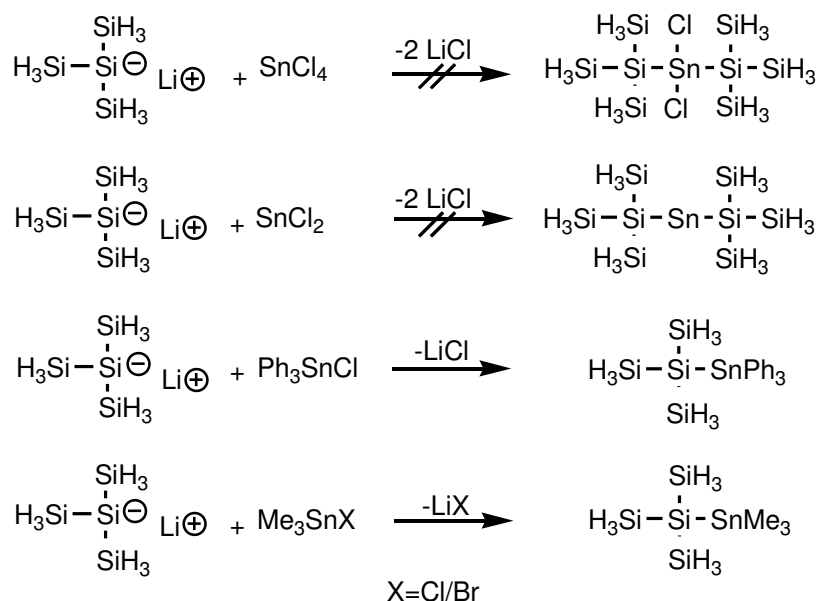
Die Reaktionsprodukte der Kupplungsreaktion des Lithiumtrisilylsilanids mit Difluordiphenylsilan glichen zwar denen der Kupplung des Silanids mit Dichlordiphenylsilan, der beobachtete Halogen-Wasserstoff-Austausch der Monosilane schien jedoch zu einem wesentlich geringeren Ausmaß stattzufinden.

Allgemein scheinen die Kupplungsreaktionen des Lithiumtrisilylsilanids mit Dihalogendiphenylsilanen zwar einen Zugang zu höheren Silanen zu ermöglichen, jedoch laufen sie unter den beschriebenen Bedingungen nicht spezifisch genug ab, um ein definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten.

3.4.3 Kupplung des Lithiumtrisilylsilanids mit Halogenstannanen

Die Kupplung von Lithiumtrisilylsilanid mit Halogenstannanen wurde zunächst ähnlich der Kupplungsreaktion nach *Geanangel* vollzogen.¹²³ Hierfür wurden 0,5 Äquivalente (für eine zweifache Kupplungsreaktion) oder 1 Äquivalent (für eine einfache Kupplungsreaktion) des Halogenstannans in einer Lösung aus THF oder Toluol bei -78 °C zu einer Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF zugetropft, für drei Stunden in der Kälte

gerührt und dann innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht. Hierbei sollte eine Metathese des Lithiumtrisilylsilanids mit dem Halogenstannan stattfinden (Schema 19).



Schema 19: Untersuchte Wurtz-artige Kupplung von Lithiumtrisilylsilanid mit verschiedenen anorganischen Stannanen.

Bei der angestrebten Kupplung von Lithiumtrisilylsilanid mit anorganischen Chlorstannanen kam es, ähnlich wie bei den Kupplungsreaktionen des Lithiumtrisilylsilanids mit anorganischen Silanen, zu einer deutlichen Verfärbung der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot und zur Ausbildung eines unlöslichen Feststoffes. Als Kupplungsbausteine wurden daher im Folgenden organische Halogenstannane verwendet. Zunächst wurde analog der von *Stueger* publizierten Kupplungsreaktion von Alkalitrisilylsilanid mit Triphenylchlorsilan eine Kupplungsreaktion von Lithiumtrisilylsilanid mit Triphenylstannylchlorid angestrebt. Bei der Zugabe des Halogenstannans zu Lithiumtrisilylsilanid in THF konnte zwar eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden, die Produkte dieser Reaktion zeigten jedoch in den Heterokern-2D-NMR-Spektren keinerlei Korrelation zu den Protonen der jeweiligen Phenyl- und Silylgruppen, sodass davon ausgegangen werden muss, dass das gewünschte Produkt Triphenylstannylisotetrasilan nicht entstanden ist. Da ein Grund hierfür die sterisch anspruchsvollen Phenylreste des Stannans sein könnten, wurden im Folgenden Kupplungen mit Halogentrimethylstannanen durchgeführt.

Bei der Zugabe von Brom- bzw. Chlortrimethylstannan zu Lithiumtrisilylsilanid bei -10 °C kam es zu einer spontanen Entfärbung der Lithiumtrisilylsilanid/THF-Lösungen. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurden die Reaktionslösungen auf Raumtemperatur

gebracht und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Rückstände wurden in Benzol gelöst und vom entstandenen Lithiumhalogenid getrennt. GC/MS-Messungen sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass bei der Reaktion drei verschiedene Produkte entstanden. In allen Fällen waren mehrere Silylgruppen durch Trimethylstannylgruppen ersetzt worden (A, B, C) wobei B mittels GC/MS-Messungen als Hauptprodukt identifiziert werden konnte. (Abbildung 26).

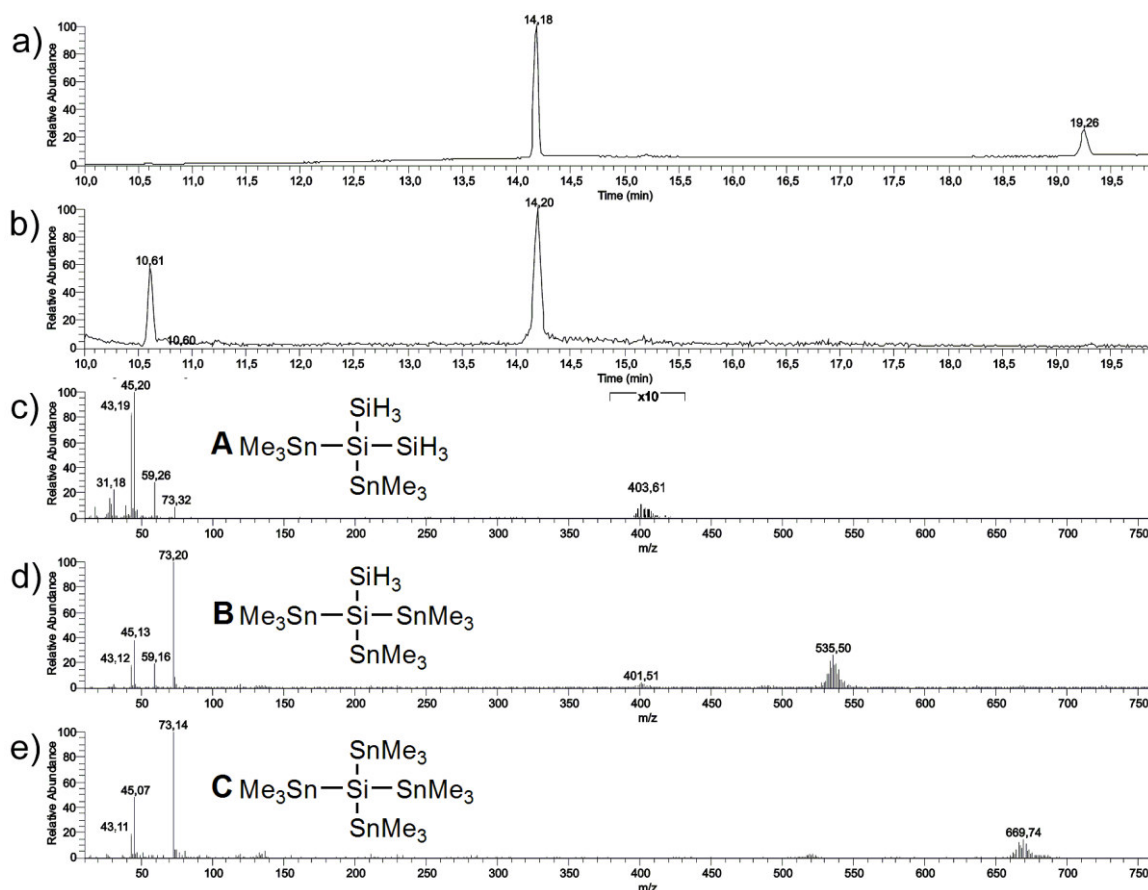


Abbildung 26: Produkte der Kupplungsreaktion von Lithiumtrisilylsilanid mit Trimethylhalogenstannan. a) GC der Reaktionsprodukte der Zugabe des Halogenstannans zu Lithiumtrisilylsilanids, b) GC der Reaktionsprodukte der Zugabe des Lithiumtrisilylsilanids zum Halogenstannan, c) MS der nach bei 10,61 min erschienenen Substanzen, d) MS der nach bei 14,18 min erschienenen Substanzen, e) MS der nach bei 19,26 min erschienenen Substanzen.

Die Entstehung dieser Produkte zeigt, dass auch in diesem Fall die Reaktion nicht im Sinne einer klassischen 1:1 Reaktion verläuft und sich verschiedene Stannylsilane zu bilden scheinen. Die Produktverteilung war leicht verändert, wenn Lithiumtrisilylsilanid bei -78°C portionsweise zu dem in THF gelösten Halogenstannan gegeben wurde. In diesem Falle konnten höhere Anteile von A in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Beim Versuch, das leichtflüchtigste Mischsilan A durch Sublimation bei 10^{-5} mbar von den entstandenen Nebenprodukten zu trennen, verfärbte sich der Sublimationskolben

metallisch-silbern. Da gleichzeitig auch im Hochvakuum keines der entstandenen Produkte sublimierte, ist eine Zersetzung der Stannylsilane bei erhöhten Temperaturen wahrscheinlich.

Da die synthetisierten Stannylsilane nicht in die Gasphase überführbar sind, sind sie für CVD-Prozesse ungeeignet. Die Substitution der Methylgruppen des Stannans durch Wasserstoff würde dies vermutlich verbessern, jedoch hat sich gezeigt, dass rein anorganische Stannylsilane sich bei Temperaturen über -80 °C zersetzen, sodass die Synthese und Anwendung nicht ohne Probleme durchführbar ist.

3.5 Synthese eines Katalysators zur Kupplung von Neopentasilan

Höhere Silane können durch die Titanocendimethyl-katalysierte Kupplungsreaktionen aus monomeren Silanen aufgebaut werden. Die Umsetzung von Titanocendimethyl mit NPS findet erst nach mildem Erwärmen statt. Wenn die Reaktionsbarriere überwunden ist, läuft die Reaktion unkontrollierbar schnell ab und ein brauner, unlöslicher Feststoff entsteht. EDX Analysen ergaben, dass es sich bei dem Feststoff um ein silicium- und sauerstoffhaltiges Material handelt. Da das Einschleusen in die REM-Kammer nicht unter inerten Bedingungen erfolgen kann, ist eine Oxidation des Feststoffes durch Luftsauerstoff wahrscheinlich, sodass von einer hohen Luftempfindlichkeit des Feststoffs ausgegangen werden kann.¹³⁴

Durch eine gezielte Modifikation des Katalysators sollte die Polymerisationsrate soweit verlangsamt werden, dass die Isolierung kleinerer Polymere des NPS möglich ist.

Das Anbringen des Katalysators auf die Oberfläche eines Trägers stellt eine Möglichkeit dar, die Geschwindigkeit der katalysierten Silankupplung zu steuern. Ein oberflächengebundener Katalysator verfügt über weniger Freiheitsgrade als ein gelöster Katalysator, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit fast ausschließlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Silans und seiner Polymere abhängt. Des Weiteren sollten bei einem solchen System höhere Silanpolymere aus der Lösung auf dem Träger ausfallen und den Katalysator komplett abschirmen, während sich kleinere Polymere noch immer in Lösung befinden und sich so leicht vom Katalysator trennen lassen.¹³⁸

Die Abscheidung von Thiolen¹⁵⁰ oder Thioacetaten¹⁵¹ auf Gold ist eine etablierte Methode zur Immobilisation von Molekülen auf Oberflächen. Goldoberflächen sind oxidationsunempfindlich und besitzen eine hohe Reflektivität, sodass die Abscheidung und Charakterisieren von Molekülen auf dieser Oberfläche problemlos möglich ist.¹⁵²

Zur Immobilisierung auf Gold wird der Titanocenkatalysator chemisch mit einer Thiol- oder Thioacetatgruppe (Ankergruppe) funktionalisiert, um aus Lösungen auf diesen Oberflächen abgeschieden zu werden.

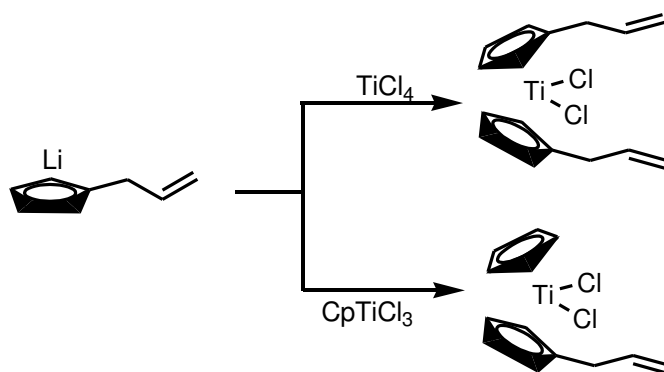
Als Ankergruppe für Titanocen bietet sich des Weiteren, aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zum Titanzentrum, eine Chlor- oder Alkoxysilyl-Funktionalisierung an, welche nicht mit Gold, sondern mit den oxidierten Oberflächen wie Siliciumdioxid und Silberoxid zur Reaktion gebracht werden kann.¹⁵³

Siliciumoxidoberflächen sind aufgrund ihrer geringen Reflektivität mit gängigen Oberflächencharakterisierungsmethoden wie Ellipsometrie, IRRAS (Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie) und SPR (Surface Plasmon Resonance) schwer zu analysieren.¹⁵⁴ Silberoxid hingegen verfügt über eine große Reflektivität, sodass eine Charakterisierung der Titanocenschicht auf dieser Oberfläche problemlos möglich sein sollte. Allerdings findet die spontane Oxidation von Silberoberflächen über einige Tage hinweg statt, was die Reproduzierbarkeit der Abscheidungsexperimente über einen längeren Zeitraum herabsetzt.¹⁵⁵

Zur Immobilisierung von Titanocenen auf Oberflächen sollten zwei verschiedene Titanocenderivate synthetisiert werden, zum einen ein Thiol- beziehungsweise Thioacetat-substituiertes Titanocen zur Immobilisierung auf Goldoberflächen, zum anderen ein Chlor- beziehungsweise Alkoxysilyl-substituiertes Titanocen zur Immobilisierung auf Siliciumdioxid und Silberoxid.

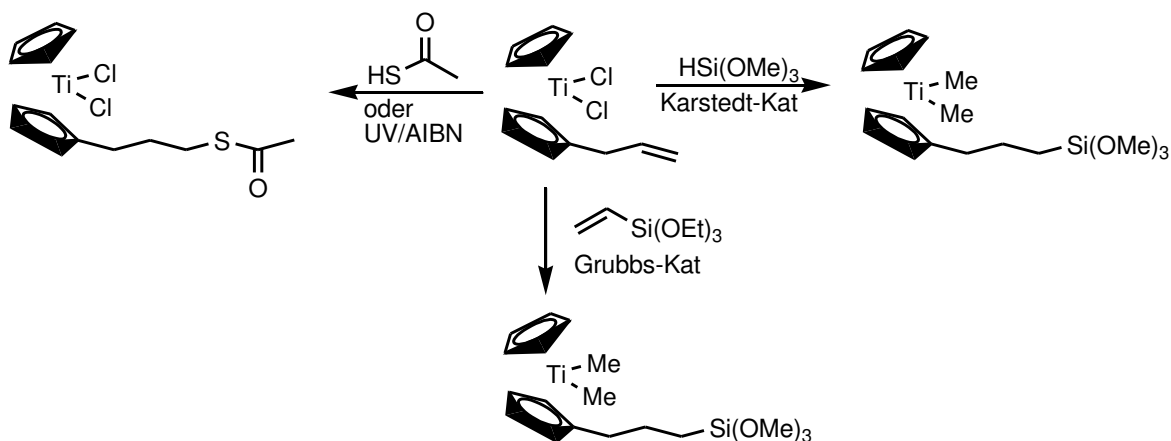
3.5.1 Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl

Als Ausgangspunkt für die Einführung aller Ankergruppen wurde Prop-2-enyltitanocen verwendet, das schrittweise aufgebaut wurde. Hierbei wurde zunächst das prop-2-enyl-substituierte Cyclopentadienidoanion hergestellt und dieses dann entweder mit Titanotetrachlorid zum zweifach substituierten Titanocendichlorid oder mit Cyclopentadienidotitantrichlorid zum einfach substituierten Titanocendichlorid umgesetzt (Schema 20).¹⁵⁶ Im Folgenden wurde im Wesentlichen das einfach substituierte Derivat für weitere Synthesen verwendet.



Schema 20: Synthesestrategie für Prop-2-enyltitanocene.

Um sicherzustellen, dass die Reaktivität des Prop-2-enyl-substituierten Titanocendimethyls gegenüber NPS der des unsubstituierten Titanocendimethyls entspricht, erfolgte die Synthese von Prop-2-enyltitanocendimethyl¹⁵⁷ und dessen Einsatz als Polymerisationskatalysator von NPS¹³⁴ angelehnt an die jeweilige Literaturvorschrift. Die Aktivität des substituierten Katalysators konnte auf diesem Weg nachgewiesen werden. Im Folgenden sollte eine Funktionalisierung des Prop-2-enyltitanocendimethyls mit Thioacetat und Silanen zur Immobilisierung auf Oxid- und Goldschichten durchgeführt werden (Schema 21).



Schema 21: Konzepte zur Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl.

Die Addition von Thioacetat als Ankergruppen an endständige Doppelbindungen wird entweder licht-¹⁵⁸ oder wärmeinduziert¹⁵⁹ durchgeführt. Da Titanocendimethyl unter Lichteinstrahlung nicht stabil ist und in der Wärme zu einem reaktiven Carbenkomplex und Methan¹⁶⁰ reagiert, konnten diese Methoden für die Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl nicht verwendet werden.

Als alternative Strategie wurde eine durch Benzylidenbis(tricyclohexylphosphan)-dichloridoruthenium (Grubbs-Katalysator 1. Generation) katalysierte Kreuzkupplung des

Prop-2-enyltitanocendimethyls mit funktionalisierten Olefinen (in diesem Fall Vinyltriethoxysilan) getestet. Für die Kreuzkupplung zur Olefinmetathese wird prinzipiell Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, das als chloridhaltiges Reagenz die Rückchloridierung des Prop-2-enyltitanocendimethyls verursachen kann. Um den Chloridgehalt des Dichlormethans zu minimieren, wurde dieses vor der Benutzung durch eine Aluminiumoxid-Säule filtriert. Die Stabilität des Prop-2-enyltitanocendimethyls gegenüber Dichlormethan wurde getestet, indem dieses in einem NMR-Rohr über drei Tage deuteriertem Dichlormethan ausgesetzt und mehrfach NMR-spektroskopisch vermessen wurde. Da keinerlei Veränderung des Protonen-NMR-Spektrums zu beobachten war, schien sich Dichlormethan als Lösungsmittel für Kreuzkupplungsreaktionen von Prop-2-enyltitanocendimethyl zu eignen. Für die Kupplungsreaktion wurde Prop-2-enyltitanocendimethyl und Vinyltriethoxysilan in deuteriertem Dichlormethan vorgelegt und 0,1 Äquivalente Grubbs-Katalysator zugegeben. Nach mehreren Tagen war bei Raumtemperatur keinerlei Umsetzung festzustellen, sodass die Reaktion bei 50 °C durchgeführt wurde. Höhere Temperaturen wurden aufgrund der bekannten Temperaturempfindlichkeit von Titanocendimethyl nicht verwendet. Auch nach mehreren Stunden, war keinerlei Veränderung im Protonen-NMR-Spektrum zu beobachten, sodass zwar festgehalten werden kann, dass Prop-2-enyltitanocendimethyl zwar diesen Reaktionsbedingungen standhält, jedoch keinerlei Kupplungsreaktion mit Vinyltriethoxysilan stattzufinden schien. Da die Methode prinzipiell geeignet ist, um Prop-2-enyltitanocendimethyl zu funktionalisieren, könnte sie in Zukunft durch die Verwendung alternativer Olefinmetathesekatalysatoren dennoch Zugang zu oberflächenimmobilisierbarem Titanocendimethyl bieten.¹⁶¹

Die Einführung der Silyl-Ankergruppe kann des Weiteren über eine Hydrosilylierungsreaktion erfolgen.¹⁶² Die Hydrosilylierungsreaktionen wurden mit Hilfe von Platin-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (Karstedt-Katalysator) in siedenden Diethyletherlösungen durchgeführt. Da Prop-2-enyltitanocendimethyl in chloridhaltigen Umgebungen zu Prop-2-enyltitanocendichlorid zurück reagiert,¹⁶³ sollte Trimethoxysilan durch eine Hydrosilylierungsreaktion an Prop-2-enyltitanocen addiert werden. Die Lösung verfärbte sich beim Sieden von rot nach blau-grün, was für eine Umsetzung von einer Titan(IV)- zu einer Titan(III)-Spezies spricht.¹⁶⁴ Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigte nicht das erwartete Hydrosilylierungsprodukt.

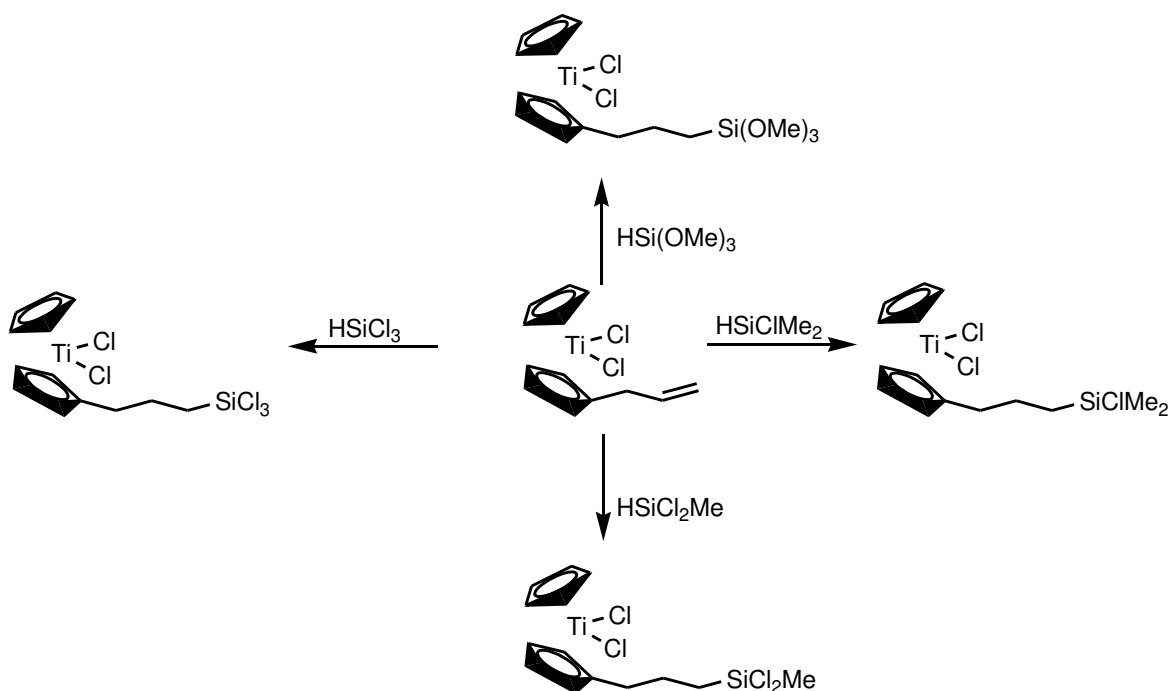
Die Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl gestaltet sich als schwierig. Das Molekül ist temperatur- und lichtempfindlich und reagiert leicht unter Methanabspaltung

zu einer reaktiven Carbenspezies weiter. Diese Umstände erschweren synthetische Ansätze zur Einführung von Ankergruppen, sodass im Folgenden versucht wurde, Prop-2-enyltitanocendichlorid zu funktionalisieren und im Anschluss zu methylieren.

3.5.2 Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendichlorid

Für die lichtinduzierte Addition von Thioacetat an die Prop-2-enylgruppe des Titanocendichlorids wurde Prop-2-enyltitanocendichlorid mit einem Überschuss Thioessigsäure in Hexan für einige Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Hierbei verlor die Lösung ihre charakteristische rote Farbe und nahm einen dunkelbraunen Farbton an. Da $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der braunen Lösung zeigten, dass das Titanocen durch die Bestrahlung mit UV-Licht komplett zerstört worden war, wurde die radikalisch-thermische Addition von Thioessigsäure an das Prop-2-enyltitanocen angestrebt. Hierzu wurde Prop-2-enyltitanocendichlorid mit einem Überschuss Thioessigsäure in Dioxan vorgelegt und AIBN als Radikalstarter eingesetzt. Das NMR-Spektrum des Produktes wies eine Vielzahl an neuen Signalen auf, die aber nicht dem thioacetatsubstituierten Titanocendichlorid entsprachen.

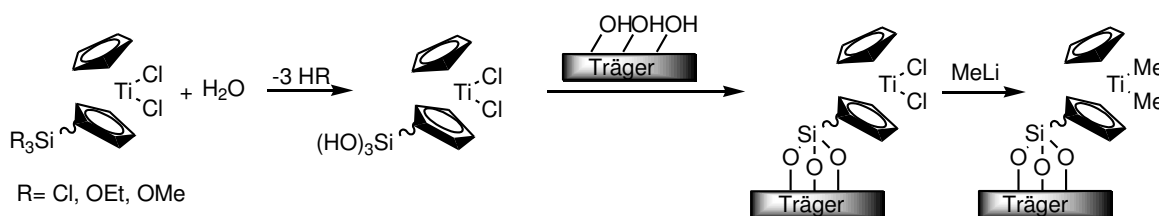
Die Hydrosilylierungsreaktionen des Prop-2-enyltitanocendichlorids verliefen erfolgreich, sodass Titanocene mit einer Trichlorsilyl-, Dichlormethylsilyl-, Chlordimethylsilyl-, Trimethoxysilyl-Ankergruppe synthetisiert werden konnten (Schema 22).



Schema 22: Hydrosilylierungsreaktionen zur Synthese oberflächenimmobilisierbarer Titanocene.

Die Zugabe von zwei Äquivalenten Methyllithium zu den silylierten Titanocenen führte immer zu einer Methylierung des Silans, bevor der Angriff an das Titanzentrum erfolgte. Die Basenlabilität der Silyl-Ankergruppen schließt somit eine Methylierung des Katalysators vor der Abscheidung auf Oberflächen aus.

Bei der Abscheidung von Chlor- und Methoxysilanen auf OH-terminierte Oberflächen reagiert das Silan mit den natürlich vorkommenden, oberflächengebundenen Wassermolekülen des oxidierten Trägermaterials zum Silanol und bildet mit den OH-Funktionen der jeweiligen Oberfläche eine Silicium-Sauerstoff-Bindung.¹⁶⁵ Die Methylierung des oberflächengebundenen Titanocens kann somit nur am Titanzentrum ablaufen, was die Umsetzung des immobilisierten Titanocendichlorids zu Titanocendimethyl nach der Abscheidungsreaktion möglich machen sollte (Schema 23).



Schema 23: Konzept der Anbindung des Titanocenkatalysators an eine OH-terminierte Oberfläche und anschließende Methylierungsreaktion.

OH-terminierte Oberflächen können im Falle von oxidischen Materialien durch nasschemische Reinigungsprozesse oder Plasmabehandlung¹⁶⁶ erzeugt werden. Materialien, die unter Umgebungsbedingungen keine oxidierten Oberflächen aufweisen, wie Gold, können durch das Aufbringen von OH-terminierten SAMs (Self-assembled monolayers) OH-funktionalisiert werden.¹⁶⁷

3.5.3 Abscheidungsexperimente

Die Schichtdicke einer Monolage der funktionalisierten Titanocene wurde anhand von Standardbindungslängen und Winkel mit Hilfe von Gaussian auf 1,2 nm geschätzt. Für die Abscheidung von dünnen Schichten auf allen Oberflächen erwies sich das Titanocenderivat mit der Chlordimethylsilyl-Ankergruppe (3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid, Titanocen D) als am besten geeignet, sodass dieses im Folgenden ausschließlich verwendet wurde. Alle anderen Silane bildeten unter den verwendeten Bedingungen Multilagen mit Schichtdicken von 4-100 nm aus.^{163,168}

3.5.3.1 Substratpräparation

Die verwendeten Trägermaterialien wurden direkt vor den Abscheidungsexperimenten gereinigt und, wenn notwendig, OH-funktionalisiert.

Silicium(100) Träger wurde in frischer Peroxomonoschwefelsäure gesäubert. Silberoxidträger wurden im H₂-Plasma behandelt und im Folgenden durch Wasserstoffperoxid reoxidiert. Goldträger wurden durch Einlegen in eine ethanolische Lösung aus 11-Mercapto-1-undecanol (MUA) OH-terminiert.

3.5.3.2 Immobilisierung des 3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid

Titanocen D wurde auf den jeweiligen Oberflächen abgeschieden, indem die entsprechenden Träger in eine 1 mM Lösung aus dem Titanocenderivat und Toluol eingelegt wurden. Die Schichtdicken wurden mit Hilfe von ellipsometrischen Messungen bestimmt.

Zur Abscheidung dünner Schichten des Titanocen D auf Silicium- und Gold/MUA-Substraten wurden die Träger 20 Stunden in die Lösung bei Raumtemperatur eingelegt. Nach dieser Zeit konnte eine Schichtdicke von $2,2 \pm 0,2$ nm für die Titanocenschicht auf Silicium und $2,2 \pm 0,2$ nm für die Titanocenschicht auf Gold/MUA gemessen werden. Für die Beschichtung der Silberoxidsubstrate wurde eine Reaktionstemperatur von -30 °C und eine Reaktionszeit von 6 Stunden angewendet. Die Schichtdicke der Titanocenschichten betrug anschließend $2,3 \pm 0,3$ nm.

Die Dicke der Titanocenschicht ist mit etwa zwei Nanometern bei allen Substraten konstant, der Vergleich mit den rechnerisch abgeschätzten Werten von etwa einem Nanometer lässt allerdings vermuten, dass es sich bei den abgeschiedenen Schichten nicht um Monolagen handelt. Da der für ellipsometrische Messungen benötigte Brechungsindex des Titanocenderivates mit 1,55 (Standardwert für aromatische Systeme¹⁶⁹) jedoch nur abgeschätzt wurde, kann über die tatsächliche Schichtdicke keine endgültige Aussage getroffen werden.

Von allen Substraten wurden IRRA-Spektren aufgenommen. Die Vermessung der Siliciumsubstrate erfolgte gegen einen unbelegten, mit Peroxomonoschwefelsäure-Lösung gereinigten Silicium-Background. Silberoxidsubstrate wurden gegen ein mit perdeutertem Alkanthiol belegtes Silbersubstrat vermessen, was die negativen Signale zwischen 2221 - 2191 cm⁻¹ und 2084 cm⁻¹ in diesen IRRA-Spektren erklärt. Für die

Vermessung der Goldsubstrate wurde ein MUA-belegtes Goldsubstrat als Background verwendet.

Den IRRA-Spektren der Titanocen-belegten Siliciumsubstrate konnten nur wenige Informationen über die Eigenschaft der Titanocenschicht entnommen werden, zusätzlich enthielten sie negative Signale, die sich durch die halbleitenden Eigenschaften von Silicium erklären lassen.¹⁵⁴ Die Qualität der IRRA-Spektren des Titanocen D auf Gold und Silberoxid erwies sich hingegen als wesentlich besser (Abbildung 27).

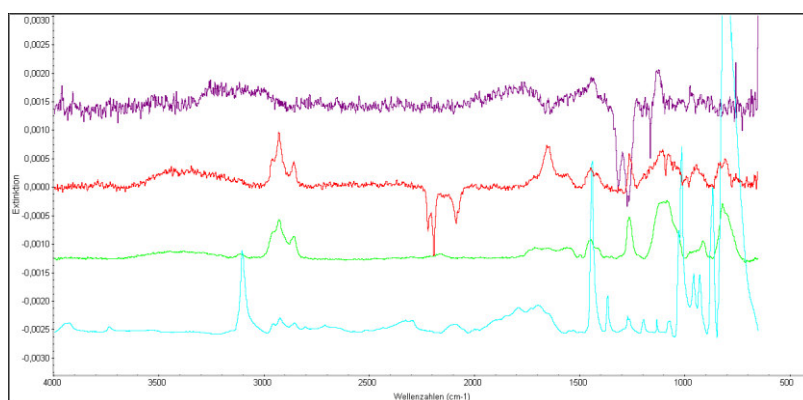


Abbildung 27: ATR Spektrum (hellblau) und IRRA-Spektren von Titanocen D auf Silicium (100) (lila), Silberoxid (rot), Gold/MUA (grün).

Beim Vergleich der ATR (attenuated total reflektion)-Signale des Titanocen D mit den IRRAS-Signalen der Substrate konnten in allen Fällen einige Übereinstimmungen festgestellt werden (Tabelle 2):

ATR	Zuordnung	D auf Si	D auf AgO _x	D auf MUA/Au
3590-3160 cm ⁻¹	Wasser (ν O-H)	✓	✓	✓
3109 cm ⁻¹	Aromat (ν C-H)	✗	✗	✓
2953 cm ⁻¹	-CH ₃ (ν _a C-H)	✗	✓	✓
2931 cm ⁻¹	-CH ₂ (ν _a C-H)	✗	✓	✓
2866 cm ⁻¹	-CH ₂ (ν _s C-H)	✗	✓	✓
1749-1582 cm ⁻¹	Aromat (ν C-C)	✓	✓	✓
1440 cm ⁻¹	Aromat (ν C=C-)	✓	✓	✓
1051 cm ⁻¹	Aromat (δ _{ip} C-H)	✗	✓	✓
855 cm ⁻¹	Aromat (δ _{oop} C-H)	✗	✓	✓

Tabelle 2: Vergleich der IRRAS-Signale der verschiedenen Substrate mit den ATR-Signalen des Titanocens D (✓ ATR-Signal im IRRA-Spektrum wiederzufinden).

Die Anwesenheit der aromatischen und aliphatischen Signale in den aufgenommenen Spektren und die Übereinstimmung der Molekül-spezifischen IRRAS- und ATR-Signale deuten auf eine erfolgreiche Abscheidung des Titanocen D auf allen Oberflächen hin.

3.5.3.3 Oberflächenmethylierung

Die Methylierung des oberflächengebundenen Titanocendichlorids sollte durch Behandlung der Substrate mit Lösungen methylierender Reagenzien erfolgen. Der Nachweis der Methylierung kann über IRRAS durchgeführt werden, indem mit deuterierten Methylierungsmitteln gearbeitet wird. Da die Deuterium-Kohlenstoff Schwingung der Methylgruppe sich, aufgrund des Isotopeneffekts, deutlich von den Wasserstoff-Kohlenstoff Schwingungssignalen der Titanocenschicht unterscheiden lässt, ist das Auftreten einer solchen Schwingungsbande der Nachweis für die erfolgreiche Methylierung (Abbildung 28).

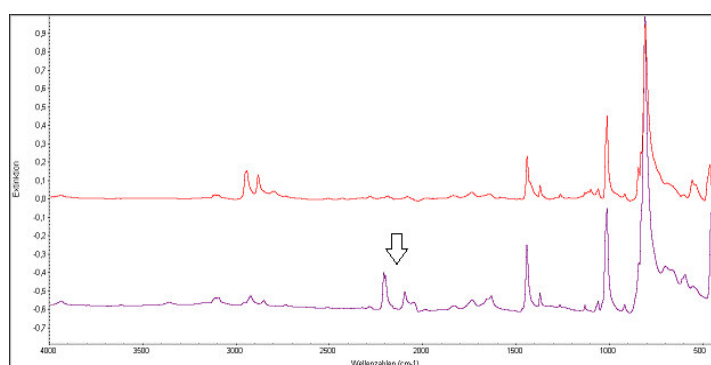


Abbildung 28: ATR-Spektren von Titanocendimethyl (rot) und deuteriertem Titanocendimethyl¹⁵⁷ (lila). Die C-D-Schwingungssignale sind durch einen Pfeil gekennzeichnet (CH-Verunreinigung durch Lösungsmittelreste um 3000cm⁻¹).

Zur Methylierung wurden die Titanocendichlorid-belegten Substrate für 20 Stunden bei Raumtemperatur in Lösungen aus deuteriertem Methyllithium in Diethylether (1,5 M), deuteriertem Methyllithium in Diethylether/Toluol (1:9; 0,02 M), deuteriertem Methylmagnesiumiodid in Diethylether/Toluol (1:9; 0,07 M) oder deuteriertem Dimethylmagnesium in Dioxan (0,1 M) eingelegt.

Aufgrund der Schwierigkeit, Titanocendichlorid-belegte Silicium(100)-Substrate spektroskopisch zu charakterisieren, wurden, außer im Falle der Methylierung mit Methyllithium, nur Titanocendichlorid-belegte Gold- und Silberoxidsubstrate methyliert. Die Dicke der Titanocenschicht wurde (wenn möglich) durch ellipsometrische Messungen bestimmt, die weitere Analytik erfolgte durch IRRAS, wobei Titanocen-belegte Silicium-

und Silberoxidsubstrate gegen das jeweilige Leersubstrat und Titanocen-belegtes MUA/Gold gegen MUA auf Gold als Background vermessen wurde.

Methylithium:

Beim Einlegen der Substrate trübte sich die Reaktionslösung ein und nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden war auf den Substratoberflächen eine milchige Schicht entstanden, die sich nur bedingt durch intensives Waschen und Ultraschallbehandlung mit destilliertem Wasser entfernen ließ. Die Substrate waren zu getrübt, um mittels Ellipsometrie oder IRRAS analysiert zu werden.

Auch die Verwendung verdünnter Methylithiumlösungen brachte keine Verbesserung, sodass davon ausgegangen werden musste, dass sich Methylithium als Oberflächenmethylierungsreagenz nicht eignet.

Methylmagnesiumiodid:

Beim Einlegen der Substrate in das Methylierungsreagenz färbte sich die Reaktionslösung bräunlich, was unter Umständen auf die Freisetzung von Iod zurückzuführen ist. Auch in diesem Fall kam es im Zuge der Reaktion zu Eintrübungen auf der Substratoberfläche, die sich jedoch durch eine Ultraschallbehandlung der Substrate in Wasser entfernen ließ. Bei der ellipsometrischen Vermessung der Proben wurden Schichtdicken von 2-7 nm ermittelt, was auf Restverunreinigungen auf den Titanocenschichten hindeutet. Die Abwesenheit von Signalen im Bereich $2221\text{-}2191\text{ cm}^{-1}$ und 2084 cm^{-1} in den IRRA-Spektren der vermessenen Gold- und Silberoxidsubstrate zeigt, dass eine Methylierung nicht stattgefunden hat (Abbildung 29).

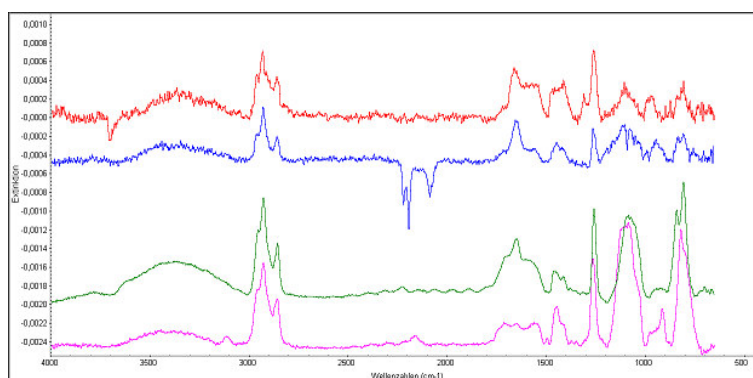


Abbildung 29: IRRASpektren der versuchten Methylierung mit Methylmagnesiumiodid der mit Titanocen D belegten Substrate: oben Silberoxid (rot), zum Vergleich Silberoxidsubstrat vor der Methylierung(blau), unten MUA/Gold (grün), zum Vergleich MUA/Gold vor der Methylierung (pink).

Dimethylmagnesium:

Beim Einlegen der Substrate in Dimethylmagnesium in Dioxan kam es zu keiner Trübung der Lösung und nur wenig Trübungen auf der Substratoberfläche. Die Substrate konnten in Toluol durch eine 3 minütige Ultraschallbehandlung gereinigt werden. Obwohl die optische Analyse der Silberoxidsubstrate eine saubere Oberfläche vermuten ließ, zeigten die ellipsometrischen Vermessungen der Substrate Schichtdicken von 37 ± 12 nm. Ein möglicher Grund für die deutliche Zunahme der Schichtdicke könnte in der langen Ultraschallbehandlung liegen, die zu einer teilweise stattfindenden Ablösung der Silberschicht vom Trägermaterial und damit zu einer verstärkten Rauigkeit der Oberflächen führte.

Durch ellipsometrische Messungen der Gold/MUA-Substrate konnte eine Vergrößerung der Titanocenschicht um das 1,5-fache auf $3,3 \pm 0,3$ nm festgestellt werden.

Auch hier zeigte die Abwesenheit von Signalen im Bereich $2221-2191 \text{ cm}^{-1}$ und 2084 cm^{-1} in den IRRA-Spektren der vermessenen Gold- und Silberoxidsubstrate, dass keine Methylierung stattgefunden hat (Abbildung 30).

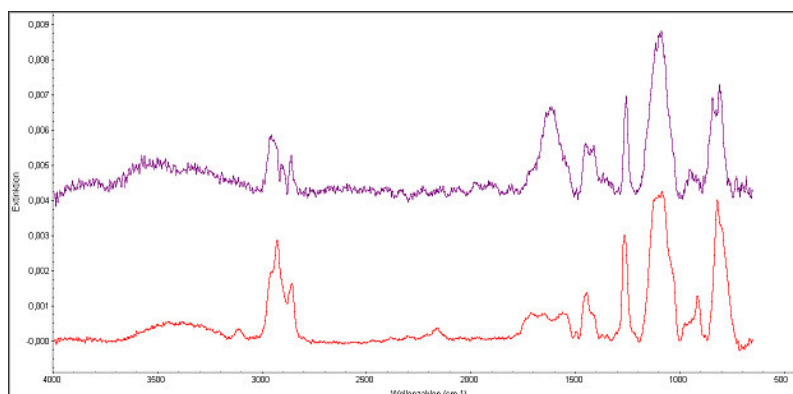


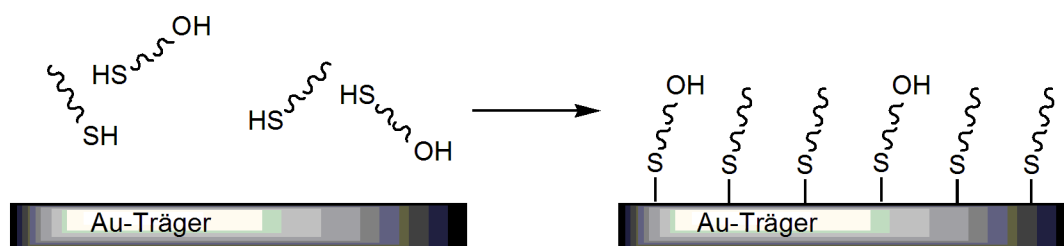
Abbildung 30: IRRA-Spektren der versuchten Methylierung mit Dimethylmagnesium der mit Titanocen D belegten Substrate: MUA/Gold (lila), zum Vergleich MUA/Gold vor der Methylierung (rot).

Auf allen Substraten konnte mit Hilfe von IRRA-Spektroskopie Restwasser nachgewiesen werden. Ob sich dieses im Zuge der Reinigung auf den Substraten anlagert, schon vorher auf der Oberfläche vorhanden ist oder erst während der Messung auf das Substrat gelangt, ist unklar. Die Anwesenheit von Wasser auf der Oberfläche könnte der Grund für die erschwerte Methylierung des oberflächengebundenen Titanocendichlorids sein. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das sich auf der Oberfläche befindliche Restwasser mit den Methylierungsmitteln reagiert. Hierbei könnten Ablagerungen auf der Substratoberfläche entstehen, die die Methylierung des Titanocendichlorids verhindern. Problematisch ist

zudem die OH-Terminierung der Oberflächen, die genauso wie das oberflächengebundene Restwasser zum Abreagieren der Methylierungsreagenzien führen kann. Der Reinstoff Titanocendimethyl ist lichtempfindlich und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden. Die Licht-, Luft- und Wasserverträglichkeit des oberflächengebundenen Titanocendimethyls ist unbekannt, intuitiv sollten jedoch zu lange Lagerungszeiten sowie aktive Lichtbestrahlung der Substrate vermieden werden.

Die Verwendung von Dimethylmagnesium als Methylierungsreagenz ermöglicht die sauerstoff- und wasserfreie Behandlung der Substrate bis zur Vermessung durch Ellipsometrie und IRRAS, sodass diese Methode am geeignetsten für die Methylierung des oberflächengebundenen Titanocens zu sein scheint. Optimierungsmöglichkeiten der Reaktionsparameter bestehen hier durch die Variation der Temperatur, der Reaktionszeit und des Lösungsmittels.

Die OH-Terminierung der Oberflächen könnte in Zukunft durch die Verwendung von Mischungen aus MUA und Alkanthiolen¹⁷⁰ auf Goldoberflächen verändert werden, um die Dichte der OH-Funktionalitäten auf der Oberfläche zu reduzieren (Abbildung 24).



Schema 24: Reduzierung der OH-Funktionalität auf der Goldoberfläche durch die Abscheidung einer Mischung aus MUA und Alkanthiolmolekülen.

Durch diese Maßnahme würde die Anzahl an OH-Gruppen auf der Oberfläche abnehmen, sodass Titanocenmoleküle sich besser auf der Oberfläche anlagern könnten und damit mehr Platz für Oberflächenreaktionen auf dem Substrat vorhanden wäre¹⁷¹. Zusätzlich wäre die Menge an freien OH-Gruppen auf der Oberfläche nach der Titanocenabscheidung deutlich reduziert, sodass die Methylierungsreaktion unproblematischer werden würde.

4. Experimenteller Teil

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Synthesen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Es wurden gängige Schlenkmethoden verwendet und in trockenen Lösungsmitteln gearbeitet. Nichtchlorierte Lösungsmittel, inklusive deuterierter Lösungsmittel für NMR-Messungen, wurden über Alkalimetallen in Gegenwart von Benzophenon getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Für die Trocknung chlorierter Lösungsmittel wurde Calciumhydrid verwendet.

Als Vakuumapparatur wurde eine Schlenklinie, die an eine Drehschieberpumpe der Marke Vacuubrand angeschlossen war, verwendet. Das optimal erreichbare Vakuum an dieser Apparatur war 0,15 mbar.

Als Membranpumpe wurde das Modell PC 3001 von Vacuubrand verwendet, das ein Vakuum von 10 mbar erzeugen konnte.

Die Öldiffusionspumpenapparatur bestand aus einer Vorpumpe der Marke Vacuubrand, mit einem Vakuum von 0,08 mbar und einer Öldiffusionspumpe der Marke Balzers, BFA100M, die mit Silikonöl DC705 betrieben wurde und ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar erreichte.

Zur Gradientensublimation wurde eine Turbopumpe der Marke Pfeiffer/Balzers verwendet, mit der ein Vakuum von $6 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden konnte.

Dichlordiphenylsilan wurde in 97% Reinheit von Alfa Aesar erworben und im Drehschieberpumpenvakuum destilliert. Aluminiumtrichlorid wurde aus den Elementen hergestellt und unter Stickstoff gelagert, alternativ kann kommerziell erhältliches Aluminiumtrichlorid verwendet werden, das vor dem Einsatz frisch sublimiert wird.

Die Reaktionsgase HCl (Reinheitsgrad 3.0) und Cl₂ (Reinheitsgrad 2.8) wurden vor der Verwendung zur Trocknung durch H₂SO₄ geleitet.

Hexachlordisilan, Octachlortrisilan und Perchlorpolysilan wurden von der Firma *Spawnt GmbH, Bitterfeld Wolfen*, zur Verfügung gestellt.

Die undeuterten, metallorganischen Reagenzien sowie Lithiumaluminiumhydrid wurden von der Firma Rockwood-Lithium gespendet.

Deutertes Methyllithium,¹⁷² Methylmagnesiumiodid¹⁷³ und Dimethylmagnesium¹⁷⁴ und Dimethyltitanocen¹⁵⁷ wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

Dichlorsilan wurde als 0,64 M Lösung in Toluol verwendet. Hierfür wurde Dichlorsilan aus einem Druckgefäß in Toluol eingeleitet und die Konzentration über die Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die Lösung enthielt zusätzlich die Disproportionierungsprodukte Monochlorsilan und Trichlorsilan.

Prop-2-enylbromid wurde vor der Verwendung destilliert und unter Lichtausschluss gelagert.

Spektroskopische und analytische Methoden

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten DPX-250, AV 300, AV 400 und Advanced III HD der Firma *Bruker*. Alle Messungen erfolgten, sofern nicht anders erwähnt, bei Raumtemperatur. Als Referenz wurden die Verschiebungen der deuterten Lösungsmittel¹⁷⁵ für ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und Siliciumtetrachlorid (Literaturwert von -18,5 ppm)¹⁷⁶ für ²⁹Si-NMR-Spektren verwendet.

Die GC/MS-Messungen wurden an einem Gerät der Marke Trace GC Ultra (GC) und ITQ 900 (MS) gemessen, als Säule wurde eine mittelpolare Machery-Nagel Optima 210 Kapillarsäule mit 25 m Länge und 0,32 mm Innendurchmesser verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL.

Methode 1: Anfangsbedingungen 50 °C, 12 °C/min, Endwert 250 °C, He-Flussgeschwindigkeit 1,7 mL/min,

Methode 2: Anfangsbedingungen 100 °C, 12 °C/min, Endwert 250 °C, He-Flussgeschwindigkeit 2,5 mL/min,

Methode 3: Anfangsbedingungen 50 °C, 5 °C/min, Endwert 100 °C, He-Flussgeschwindigkeit 1,5 mL/min,

Methode 1 und 2 wurden bei manueller Injektion verwendet, bei Methode 3 erfolgte die Injektion über einen Autosampler.

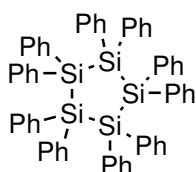
Die EDX- und REM-Messung wurde an einem REM der Marke Atomica/Amray 1920 ECO sowie FEI Nova Nanolab 600 durchgeführt.

Die Schichtdickenbestimmungen wurden mit einem Ellipsometer der Firma Sentec (SE400) durchgeführt, der Einfallswinkel betrug 70° bei einer Wellenlänge von 633 nm.

Die Infrarotmessung wurde an einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 6700 der Firma Thermo durchgeführt.

4.1 Synthese von Cyclopentasilan

Synthese von Decaphenylcyclopentasilan¹⁰⁵



Unter Argonatmosphäre wurden 4,3 g (0,623 mol) Lithiumgranalien zusammen mit einigen Spatelspitzen Hexaphenyldisilan in einem 1 L Dreihalskolben in THF zum Sieden erhitzt. Über einen Tropftrichter wurden zunächst nur 3-5 mL Dichlordiphenylsilan der gesamt vorgesehenen Menge von 65,0 mL (0,298 mol) zur siedenden Reaktionslösung zugetropft und gewartet, bis eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos nach tiefrot einsetzte. Durch die Zugabe weiterer 3-5 mL Dichlordiphenylsilan wurde die Lösung wieder farblos und färbte sich nach einiger Reaktionszeit erneut rot. Das gesamte Dichlordiphenylsilan wurde auf diese Weise über mehrere Stunden zugetropft, wobei der Farbumschlag nach einiger Zeit nicht mehr deutlich zu erkennen war. Die Lithiumgranalien nahmen im Zuge der Reaktion eine goldene Farbe an und verbrauchten sich erkennbar, in gleichen Maßen fiel Lithiumchlorid als farbloser Feststoff aus der Lösung aus.

Die Reaktion wurde nach beendeter Chlorsilanzugabe über 3 Stunden zum Sieden erhitzt und dann erneut solange Dichlordiphenylsilan in kleinen Portionen zu der roten, siedenden Reaktionslösung hinzugegeben, bis sich der Ansatz komplett entfärbte. In einigen Ansätzen verschwand die rote Färbung nicht, die weitere Umsetzung dieser Ansätze erfolgte auf gleiche Weise.

Das THF wurde durch eine Kälteedestillation aus dem Reaktionsansatz entfernt, der Reaktionsansatz mit 500 mL Benzol (p. a., nicht getrocknet) versetzt und über 5 Stunden

gerührt. Da das Produkt luftstabil ist, konnte bei der Aufreinigung auf Schutzgasatmosphäre verzichtet werden.

Das ungelöste Lithiumchlorid wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei oftmals das Produkt als farbloses Pulver ausfiel. Durch Filtration und einem Waschschrift mit kaltem Benzol ließ sich das Produkt von den gelblichen Verunreinigungen und Lösungsresten trennen und wurde bei vermindertem Druck getrocknet.

Die verwendeten Fritten ließen sich durch Waschen mit heißem Benzol säubern. Hierbei ließ sich weiteres Produkt isolieren, welches sich jedoch als relativ verunreinigt erwies. Aufgründessen erfolgte die Aufreinigung der Frittenrückstände durch Umkristallisation getrennt vom Hauptprodukt.

Fiel das Produkt nicht im Einengungsschritt aus, blieb ein gelblicher, öliges Rückstand im Kolben zurück. Dieser wurde mit 300 mL Pentan (p. a., nicht getrocknet) überschichtet, was zur Bildung eines farblosen Niederschlages führte. Der Ansatz wurde über Nacht stehen gelassen und die überschüssige Lösung abdekantiert. Weitere Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation in Toluol (p. a.).

Charakterisierung: Farbloser, pulveriger Feststoff.

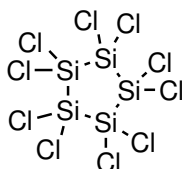
Ausbeute: 34,83 g (64%).

Summenformel: Si₅Ph₁₀.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 6,90-7,63 ppm (-SiPh₂).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz): δ = -34,6 ppm (-SiPh₂).

Synthese von Decachlorocyclopentasilan¹⁰²



Es wurden etwa 1 g Aluminiumtrichlorid in 80 mL Benzol in einem 500 mL Dreihalskolben vorgelegt und die gelbe Suspension bei 50 °C solange mit Chlorwasserstoff gesättigt, bis sich ein weißer Nebel über der Reaktionslösung bildete. Unter vorsichtigem Rühren und konstantem Chlorwasserstoffstrom wurde eine Lösung aus 23,70 g (26,0 mmol) Decaphenylcyclopentasilan in Benzol so langsam zugetropft, dass der Chlorwasserstoffnebel über der Lösung erhalten blieb. Andernfalls wurde die Zugabe unterbrochen, bis sich erneut Nebel gebildet hatte, wobei eine erneute Zugabe von

Aluminiumtrichlorid die Bildung des Nebels förderte. Nach vollständiger Zugabe des Silans wurde der HCl-Strom für weitere 30 Minuten aufrechterhalten, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und dann das Lösungsmittel durch Kälte­destillation entfernt. Die Entnahme der NMR-Probe erfolgte, nachdem etwa 75% des Lösungsmittels aus dem Reaktionsansatz entfernt wurden. Die Chlorierung wurde als vollständig erachtet, wenn im ^{29}Si -HMBC keine Signale der Phenylgruppen mehr zu sehen waren.

Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt nicht weiter aufgereinigt und im selben Kolben weiter umgesetzt.

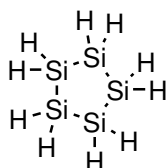
Charakterisierung: Gelbes Öl.

Ausbeute: Es wird von vollständiger Umsetzung ausgegangen.

Summenformel: $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$.

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 49,7 MHz): $\delta = -2,3$ ppm ($-\text{SiCl}_2$).

Synthese von Cyclopentasilan¹⁰⁴



Decachlorocyclopentasilan wurde erneut in Benzol gelöst und unter Eiskühlung innerhalb von 3 Stunden, 37,0 mL (0,184 mol) einer 20% Lithiumaluminiumhydrid-Lösung in Diethylether zugetropft. Die anfangs gelbe Lösung entfärbte sich hierbei und ein farbloser Feststoff fiel aus. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht und für eine weitere Stunde gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels, insbesondere des Diethylethers, in dem Aluminiumsalze gelöst sind, erfolgte durch eine Destillation bei 330 mbar. Die hierfür verwendete Membranpumpe wurde vorher auf ihre Dichtigkeit überprüft und 10 min lang mit Stickstoff gespült.

Die Lösung wurde auf etwa 100 mL eingengt, und dann mit Hilfe einer Fritte der Porengröße 4 filtriert, wobei das Filtrat in einem 250 mL Schlenkkolben mit Magnetrührkern aufgefangen wurde. Der Rückstand wurde mehrmals mit Benzol gewaschen, und die Reaktionslösung erneut bei 330 mbar eingengt, wobei die Ölbad-Temperatur 60 °C nicht überschritt. Hierbei fiel erneut ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich vermutlich um Aluminiumsalze handelte.

Nachdem ein Großteil des Benzols aus dem Reaktionsansatz entfernt wurde, wurde die Destillationsbrücke durch eine Kältekondensationsapparatur getauscht und restliches

Benzol im Standvakuum der Drehschieberpumpe (0,15 mbar) abkondensiert. Der Auffangkolben wurde gewechselt und reines Cyclopentasilan im Standvakuum der Vorpumpe der Öldiffusionspumpenapparatur oder im Standvakuum der Öldiffusionspumpe bei Raumtemperatur kondensiert. Der Kondensationsprozess an der Drehschieberpumpe und der Vorpumpe der Öldiffusionspumpe musste gelegentlich wiederholt werden, um Cyclopentasilan in voller Reinheit isolieren zu können.

Charakterisierung: Klare, an der Glaswand perlende Flüssigkeit.

Siedepunkt: nicht gemessen (Lit: 196 °C).

Ausbeute: 2,30 g (61%).

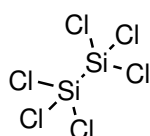
Summenformel: Si₅H₁₀.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 3,26 ppm (-SiH₂).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz): δ = -106,9 ppm (-SiH₂).

Die Gesamtausbeute über alle Reaktionsschritte beträgt 27%. Da Cyclopentasilan luft-, licht- und temperaturempfindlich ist, erfolgte die Lagerung unter Kühlung, hierbei muss insbesondere berücksichtigt werden, dass Teflonkomponenten von Apparaturen bei tiefen Temperaturen undicht werden können.

4.2 Synthese von Hexachlordisilan und Octachlortrisilan⁵⁶



Zur Darstellung von Hexachlordisilan wurden ca. 300 g Perchlorpolysilan in Siliciumtetrachlorid in einen 500 mL Dreihalskolben überführt. Durch Destillation wurde das Lösungsmittel entfernt, wobei ein oranges Öl im Kolben zurück blieb. Der Reaktionskolben wurde auf 120 °C erwärmt, wobei die Viskosität des Öls deutlich abnahm. Es wurde über 5 Tage hinweg insgesamt 40 Stunden lang so viel Chlor in den Reaktionskolben geleitet, dass idealerweise alles Gas im Zuge der Reaktion verbraucht wurde. Die Lösung war nach etwa 15 Stunden Chlor-Einleitung bei Raumtemperatur flüssig. Das Reaktionsprodukt wurde nach fünf Tagen bei vermindertem Druck abdestilliert, woraufhin im Reaktionskolben ein dunkler, viskoser Feststoff zurückblieb. Die Auftrennung beider Silane erfolgte durch fraktionierte Destillation über eine Vigreuxkolonne im statischen Vakuum, wobei die Auftrennung nicht vollständig war.

Fraktion 1:

Charakterisierung: Farblose, klare Flüssigkeit.

Siedepunkt: 30 °C, 10 mbar.

Ausbeute: ca. 67 g.

Summenformel: Si₂Cl₆, Si₃Cl₈.

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz, Si₂Cl₆): δ = -6,0 ppm (-SiCl₃).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7MHz, Si₃Cl₈): δ = -3,6 ppm (-SiCl₃), -7,3 ppm (-SiCl₂-).

Fraktion 2:

Charakterisierung: Farblose, klare Flüssigkeit.

Siedepunkt: 80 °C, 10 mbar.

Ausbeute: ca. 76 g.

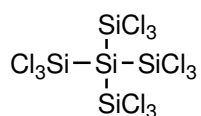
Summenformel: Si₃Cl₈, Si₂Cl₆, i- Si₄Cl₁₀.

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz, Si₂Cl₆): δ = -6,0 ppm (-SiCl₃).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7MHz, Si₃Cl₈): δ = -3,6 ppm (-SiCl₃), -7,3 ppm (-SiCl₂-).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7MHz, Si₄Cl₁₀): δ = -0,1 ppm (-SiCl₃), -31,9 ppm (ClSi-Si₃).

4.3 Synthese von Dodecachlorneopentasilan⁹⁰



In einen 500 mL Schlenkkolben wurden 54,34 g (0,202 mol) Hexachlordisilan (ggf. im Gemisch mit Si₃Cl₈) vorgelegt und 0,19 g (2,6 mmol) Dimethylethylamin mit Hilfe einer Spritze direkt in das Silan gegeben und in geschlossener Apparatur umgesetzt. Nach etwa einer Stunde begann sich ein farbloser Feststoff zu bilden. Es wurde weitere 20 Stunden gerührt, bis im Kolben eine helle, breiartige Substanz zurückblieb, die unter vermindertem Druck getrocknet wurde.

Charakterisierung: Farbloses, feines Pulver.

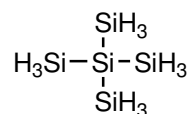
Ausbeute: 28,93 g (0,051 mol), 100% der Theorie.

Summenformel: Si₅Cl₁₂.

Sublimationspunkt: 70 °C, 1*10⁻⁵ mbar.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 49,7 MHz): $\delta = 3,9$ ppm ($-\text{SiCl}_3$), $-80,5$ ppm ($\text{Si}(-\text{SiCl}_3)_4$).

4.4 Synthese von Neopentasilan¹⁴¹



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 10,00 g (17,7 mmol) Dodecachlorneopentasilan vorgelegt und unter Rühren und Eiskühlung 41,0 mL (0,230 mol, 13 Äq) reines DIBAL-H langsam hinzuge tropft. Hierbei entsteht zunächst eine farblose, breiartige Masse, die sich nach vollständiger Zugabe des DIBAL-H komplett löst. Die Reaktion wird über einige Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolierung des NPSs erfolgt über eine Kältekondensation zunächst bei Raumtemperatur und dann langsames Erwärmen auf 50 °C.

Anmerkung: Isoliertes NPS ist eine hoch pyrophore Flüssigkeit, die beim Öffnen des Schlenkkolbens durch den Schutzgasstrom an die Umgebung getragen wird, wo sie zu braunem Feststoff verbrennt und oftmals den Schliff des Kolbens verunreinigt, daher sollte der Aufbewahrungskolben nie geöffnet werden, solange das NPS als Reinstoff darin vorliegt. Zum Auf- und Abbau von Apparaturen kann NPS in flüssigem Stickstoff eingefroren werden, was ein kurzes Öffnen des Kolbens möglich macht. Das Abfüllen von Proben, zum Beispiel für die NMR-Spektroskopie, erfolgte daher in einer Glovebox, oder durch das Aufziehen weniger Tropfen kalten NPSs in eine mit C_6D_6 gefüllte Spritze. Das Handhaben von reinem NPS mit Spritzen ist nicht empfehlenswert.

Für Synthesezwecke wurden bis zu 2 M NPS Lösungen hergestellt, die sich mit Schlenktechniken problemlos handhaben ließen.

NPS zersetzt sich bei Temperaturen von über 90 °C und sollte im Dunkeln gelagert werden, da es sich unter Lichteinwirkung langsam zu einem gelben Feststoff und kleineren Silanen zersetzt. Dieser Feststoff und NPS Reste sollten zur Entsorgung als verdünnte Lösungen oder Suspensionen in Toluol oder Benzin mit wässriger Lauge versetzt werden. Hierbei kommt es zu einer sichtbaren Gasentwicklung, die abnimmt, nachdem alle Silane verbraucht sind.

Charakterisierung: Klare, farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,47 g (3,1 mmol), 90% der Theorie.

Summenformel: Si₅H₁₂.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 3,41 ppm (s, 12H).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 59,7 MHz): δ = -89,6 ppm (qdec, J_{SiSi}=200,8 Hz, J_{SiH}=3,53 Hz, SiH₃),
-165,9 ppm (m, Si-(SiH₃)₄).

¹H-²⁹Si-NMR (C₆D₆, 400 MHz):

	¹ H	²⁹ Si	
δ (ppm) =	3,41	-89,6	(<u>Si</u> H ₃)
δ (ppm) =	3,41	-164,2	(- <u>Si</u> (SiH ₃) ₃)

GC/MS (Toluol): Methode 1

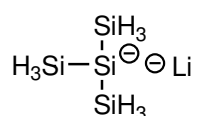
Retentionszeit: 5,88 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 88,09 (100) [M⁺-2SiH₃]. Zusätzlich finden sich höhere Massen aufgrund von Polymerisation des Moleküls im Detektor.

4.5 Deposition unverknickter Nanodrähte

In einem Quarzrohr (CVD-Reaktor) wurden goldbedampfte Siliciumsubstrate (Si(111), Au 200 nm) auf 650 °C erhitzt. Vor der Abscheidung wurde im Reaktor ein Druck von 0,54 mbar und vor dem Reaktor ein Argonstrom von 45-50 n mL/min eingestellt. Die Einleitung des NPS-Dampfes in den Reaktor erfolgte über 30 Minuten, wobei das NPS auf -10 °C gekühlt wurde. Durch diese Abscheidungsmethode konnten Nanodrähte mit einem Durchmesser von 1,5 µm und einer Länge von mehreren Millimetern erzeugt werden.

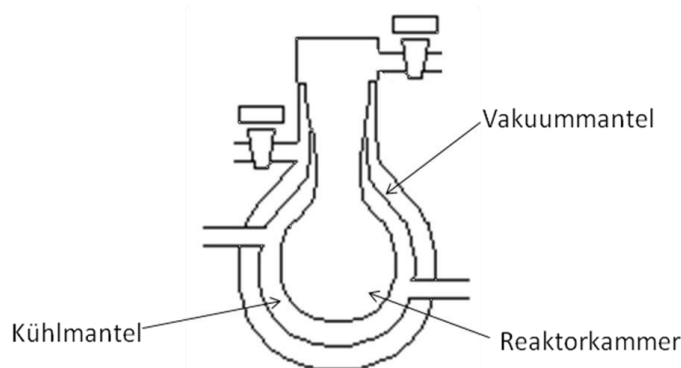
Anmerkung: Trotz der getroffenen Vorkehrungen sammeln sich im Zuge der Abscheidung beträchtliche Mengen Silane in allen Kühlfallen und damit eventuell auch in der Pumpe. Da der Abbau der Kühlfallen und das Entsorgen der Silane unter Inertbedingungen problematisch ist, sollte der Gesamtaufbau der Vakuum-CVD Apparatur grundlegend angepasst werden.

4.6 Synthese von Lithiumtrisilylsilanid



Die Synthese von Lithiumtrisilylsilanid wurde in einem speziell entworfenen Glasgefäß durchgeführt. Dieses bestand aus drei Kammern, der Reaktorkammer, dem Kühlmantel und einem Vakuummantel, der das Gefäß nach außen hin isolierte. Da Alkalisilanide mit Teflon reagieren, wurde die Reaktionslösung mit einem glasummanteltem Magnetrührstab gerührt.

Experimenteller Teil



Zur Synthese wurden 2,0 mL einer 1 M Lösung von NPS in THF (2,0 mmol) im Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 5 mL THF verdünnt. Unter Rühren wurden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,4 mL einer Methyllithium- Lösung in Diethylether (1,47 M; 2,0 mmol; 1 Äq) direkt zur Reaktionslösung gegeben, wobei sich die Lösung gelb-orange färbte.

Charakterisierung: Orange Lösung.

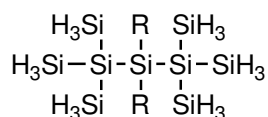
Ausbeute: Es wurde von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen.

Summenformel: $\text{Si}_4\text{H}_9\text{Li}$.

^1H - ^{29}Si -NMR (THF- d_8 , 250 MHz):

	^1H	^{29}Si	
δ (ppm) =	3,15	-71,5	(SiH_3)
δ (ppm) =	3,15	-278,7	$\text{Li-Si}(\text{SiH}_3)_3$

4.7 Kupplungsreaktion von Silanen



R=Ph, H

Allgemeine Vorgehensweise (AV1):

Die Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid wurde auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und unter Rühren langsam 0,5 Äq des entsprechenden Silans gelöst in THF oder Toluol zugegeben, was zunächst eine tiefere Gelbfärbung der Lösung zur Folge hatte. Die Reaktionslösung wurde nach beendeter Zugabe eine weitere Stunde bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ belassen und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Reaktionslösung in den meisten Fällen entfärbte. In einigen Ansätzen kam es beim Auftauen der Reaktionslösung zu einer intensiveren Verfärbung vom Orangen ins Rote. Um die Reaktion zu unterbrechen, wurden in diesen Fällen 2 Äquivalente einer 1,88 M Lösung aus Chlorwasserstoff in Diethylether zugesetzt.

Das Lösungsmittel wurde durch eine Kälte-destillation entfernt und das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen. Die Abtrennung vom entstandenen Lithiumhalogenid erfolgte durch Abdekantieren der benzolischen Lösung. Diese konnte direkt für GC/MS-Analytik eingesetzt werden, für NMR-Messungen erfolgte erneut eine destillative Trennung vom Lösungsmittel und das Lösen der Probe in deuteriertem Benzol.

Kupplung mit Dichlorsilan

Nach AV1 wurden der Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF 1,6 mL (1,0 mmol, 0,5 Äq.) einer 0,64 M Lösung aus Dichlorsilan in Toluol zugefügt. Die Reaktionslösung verfärbte sich über den Kühlungszeitraum von hellgelb in dunkelorange und nahm bei Raumtemperatur einen dunkelroten Farbton an.

Charakterisierung: Roter, unlöslicher Feststoff.

In einem zweiten Ansatz wurde der Reaktionslösung beim Auftauen in Diethylether gelöster Chlorwasserstoff zugeführt. Hierbei kam es zu einer spontanen Entfärbung der Reaktion und ein farbloser Feststoff fiel aus. Bei dem Feststoff handelt es sich vermutlich um ein Silanpolymer, das sich als weitgehend unlöslich in gängigen Lösungsmitteln erwies. Bei einem Sublimationsversuch des Feststoffes stellte sich heraus, dass eine Sublimation auch bei Temperaturen von über 200 °C nicht möglich war.

Charakterisierung: Farbloser Feststoff.

^1H - ^{29}Si -NMR: keine scharfen Signale, Auswertung nicht möglich.

Kupplung mit Dichlordiphenylsilan

Nach AV1 wurden der Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF, 0,2 mL (0,5 mmol, 0,5 Äq.) einer 1 M Lösung aus Dichlordiphenylsilan in Toluol zugefügt. Hierbei kam es zu einer kurzen Vertiefung der Gelbfärbung und dann zu einer kompletten Entfärbung der Lösung.

Laut GC/MS- und NMR-spektroskopischen Analysen konnten neben Dichlordiphenylsilan, Chlordiphenylsilan und Diphenylsilan mehrere höhere Silanprodukte erhalten werden. Der Versuch, diese durch Gradientensublimation (150 °C) zu trennen, scheiterte, da keine sauberen Fraktionen isoliert werden konnten.

Charakterisierung: Farbloses Öl.

Summenformel angenommene Produkte: Si₅C₁₂H₂₀, Si₆C₂₄H₃₀.

¹H-²⁹Si-NMR (C₆D₆, 400 MHz):

	¹ H	²⁹ Si	
δ (ppm) =	5,49; 7,22-7,72	-25,3	(HSiPh ₂ -[SiPh ₂] _n Si) (n=0,1..)
δ (ppm) =	3,54	-92,1	(-SiH ₃)
δ (ppm) =	3,54, 5,49; 7,22-7,72	-145,2	(-Si(SiH ₃) ₃)

Summenformel: Si₉C₁₂H₂₈, Si₁₀C₂₄H₃₈

¹H-²⁹Si-NMR (C₆D₆, 400 MHz):

	¹ H	²⁹ Si	
δ (ppm) =	7,22-7,72	-23,3	(Si-[SiPh ₂] _n -Si) (n=0,1..)
δ (ppm) =	3,54	-90,1	(-SiH ₃)
δ (ppm) =	3,54, 7,22-7,72	-151,2	(-Si(SiH ₃) ₃)

GC/MS (Benzol): Methode 1

Retentionszeit: 18,5 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (10) [Ph], 105 (50) [SiPh], 162 (10) [PhSi-Si(SiH₃)], 196 (20) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 240 (5) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 273 (4) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (15) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂].

Retentionszeit: 20,5 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (10) [Ph], 105 (50) [SiPh], 137 (15) [PhSi-Si], 161 (30) [PhSi-Si(SiH₃)], 194 (40) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 213 (30) [Ph₂Si-Si], 226 (20) [PhSi-Si(SiH₃)], 274 (10) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (10) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂], 333 (20) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂-Si].

Retentionszeit: 23,4 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (90) [Ph], 105 (100) [SiPh], 137 (100) [PhSi-Si], 161 (30) [PhSi-Si(SiH₃)], 183 (55) [SiPh₂], 195 (50) [PhSi-Si(SiH₃)], 226 (30) [PhSi-Si(SiH₃)], 273 (10) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (20) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂], 363 (5) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂-Si(SiH₃)].

Retentionszeit: 26,4 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (90) [Ph], 105 (50) [SiPh], 137 (85) [PhSi-Si], 183 (35) [SiPh₂], 195 (100) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 241 (15) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 273 (10) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (20) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂], 363 (5) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂-Si(SiH₃)].

Retentionszeit: 30,2 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (70) [Ph], 105 (80) [SiPh], 137 (70) [PhSi-Si], 183 (70) [SiPh₂], 195 (100) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 242 (15) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 272 (25) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (75) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂].

Kupplung mit Difluordiphenylsilan

Nach AV1 wurden der Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF 0,2 mL (1,0 mmol, 0,5 Äq.) einer 1 M Lösung aus Difluordiphenylsilan in Toluol zugefügt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Farbton der Lösung dunkler, sodass die Reaktion mit HCl-Lösung gestoppt wurde.

Laut GC/MS- und NMR-spektroskopischen Analysen konnten mehrere höhere Silanprodukte erhalten werden. Der Versuch, diese durch Gradientensublimation (150 °C) zu trennen, scheiterte, da keine sauberen Fraktionen isoliert werden konnten.

Charakterisierung: Farbloses Öl.

Summenformel: Si₅C₁₂H₂₀, Si₆C₂₄H₃₀.

Summenformel angenommene Produkte: Si₅C₁₂H₂₀, Si₆C₂₄H₃₀.

¹H-²⁹Si-NMR (C₆D₆, 400 MHz):

	¹ H	²⁹ Si	
δ (ppm) =	5,49; 7,22-7,72	-25,3	(H <u>Si</u> Ph ₂ -[<u>Si</u> Ph ₂] _n Si) (n=0,1..)
δ (ppm) =	3,54	-92,1	(-SiH ₃)
δ (ppm) =	3,54, 5,49; 7,22-7,72	-145,2	(- <u>Si</u> (SiH ₃) ₃)

Summenformel: Si₉C₁₂H₂₈, Si₁₀C₂₄H₃₈.

¹H-²⁹Si-NMR (C₆D₆, 400 MHz):

	¹ H	²⁹ Si	
δ (ppm) =	7,22-7,72	-23,3	(Si-[<u>Si</u> Ph ₂] _n -Si) (n=0,1..)
δ (ppm) =	3,54	-90,1	(-SiH ₃)
δ (ppm) =	3,54, 7,22-7,72	-151,2	(- <u>Si</u> (SiH ₃) ₃)

GC/MS (Benzol): Methode 1.

Retentionszeit: 18,5 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 105 (50) [SiPh], 137 (8) [PhSi-Si], 164 (60) [PhSi-Si(SiH₃)], 183 (35) [SiPh₂], 196 (70) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 213 (65) [Ph₂Si-Si], 243 (10) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 272 (20) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (10) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂].

Retentionszeit: 20,2 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (20) [Ph], 105 (85) [SiPh], 137 (40) [PhSi-Si], 164 (10) [PhSi-Si(SiH₃)], 183 (50) [SiPh₂], 196 (70) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 215 (70) [Ph₂Si-Si], 226 (20) [PhSi-Si(SiH₃)], 237 (20) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 271 (20) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (30) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂], 333 (12) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂-Si].

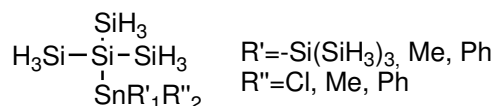
Retentionszeit: 23,0 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (20) [Ph], 105 (40) [SiPh], 137 (85) [PhSi-Si], 165 (65) [PhSi-Si(SiH₃)], 183 (40) [SiPh₂], 195 (50) [PhSi-Si(SiH₃)], 215 (70) [Ph₂Si-Si], 225 (30) [PhSi-Si(SiH₃)], 237 (50) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 271 (15) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 304 (30) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂].

Retentionszeit: 26,1 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (40) [Ph], 106 (20) [SiPh], 137 (85) [PhSi-Si], 159 (30) [PhSi-Si(SiH₃)], 195 (100) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 241 (15) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 273 (10) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (20) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂], 363 (5) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂-Si(SiH₃)].

Retentionszeit: 26,4 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (90) [Ph], 105 (50) [SiPh], 137 (85) [PhSi-Si], 183 (35) [SiPh₂], 195 (100) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 215 (65) [Ph₂Si-Si], 237 (50) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 273 (10) [(H₃Si)₂Si-SiPh₂], 303 (25) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂].

Retentionszeit: 29,8 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 77 (10) [Ph], 105 (10) [SiPh], 137 (50) [PhSi-Si], 183 (15) [SiPh₂], 195 (40) [PhSi-Si(SiH₃)₂], 215 (70) [Ph₂Si-Si], 237 (30) [Ph₂Si-Si(SiH₃)], 303 (40) [(H₃Si)₃Si-SiPh₂].

4.8 Kupplungsreaktion von Silanen mit Halogenstannanen



Allgemeine Vorgehensweise (AV2):

Die Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid wurde auf -78 °C abgekühlt und unter Rühren langsam die gewünschte Menge des entsprechenden Halogenstannans als Lösung in THF oder Toluol zugegeben, was eine Gelbfärbung der Lösung zur Folge hatte. Die Reaktionslösung wurde nach beendeter Zugabe eine weitere Stunde bei -78 °C belassen und dann innerhalb mehrerer Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich in den meisten Fällen entfärbte.

Das Lösungsmittel wurde durch eine Kälte-destillation entfernt und das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen. Die Abtrennung vom entstandenen Lithiumhalogenid erfolgte durch Abdekantieren der benzolischen Lösung. Diese konnte direkt für die GC/MS-Analytik eingesetzt werden. Für NMR-Messungen erfolgte erneut eine destillative Trennung vom Lösungsmittel und das Lösen der Probe in deuteriertem Benzol.

Kupplung mit Zinntetrachlorid

Nach AV2 wurden der Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF 0,5 mL (0,5 mmol, 0,5 Äq.) einer 1 M Lösung aus Zinntetrachlorid in THF zugefügt und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Hierbei fiel ein unlöslicher schwarzer Feststoff aus der Reaktionslösung aus, der nicht weiter analysiert wurde.

Kupplung mit Zinndichlorid

Nach AV2 wurden der Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF 95 mg (0,5 mmol, 0,5 Äq.) Zinndichlorid hinzugesetzt und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Hierbei fiel ein unlöslicher schwarzer Feststoff aus der Reaktionslösung aus, der nicht weiter analysiert wurde.

Kupplung mit Trimethylstannylbromid

Nach AV2 wurden der Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF 1,0 mL (1,0 mmol, 1,0 Äq.) einer 1 M Lösung aus Trimethylstannylbromid in THF zugefügt und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Aus der Reaktionslösung konnten mehrere Produkte nachgewiesen werden.

Charakterisierung: Farbloses Öl.

Summenformeln angenommener Produkte: $\text{Si}_4\text{SnC}_3\text{H}_{18}$, $\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{C}_6\text{H}_{24}$, $\text{Si}_2\text{Sn}_3\text{C}_9\text{H}_{30}$, $\text{SiSn}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}$.

^1H - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 500 MHz):

	^1H	^{29}Si	^{119}Sn	
δ (ppm) =	0,25-0,35		-41,6	(-Sn(CH) ₃)
δ (ppm) =	3,78	-93,7		(-SiH ₃)
δ (ppm) =	0,25-0,35, 3,78	-174,5		(-Si(SiH ₃) ₃)

Summenformeln angenommener Produkte: $\text{Si}_3\text{SnC}_3\text{H}_{16}$, $\text{Si}_2\text{Sn}_2\text{C}_6\text{H}_{22}$, $\text{SiSn}_3\text{C}_9\text{H}_{28}$,

^1H - ^{29}Si -NMR, ^1H - ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 500 MHz):

	^1H	^{29}Si	^{119}Sn	
δ (ppm) =	0,25-0,35		-41,6	(-Sn(CH) ₃)
δ (ppm) =	3,78	-93,7		(-SiH ₃)
δ (ppm) =	0,25-0,35, 3,78	-153,1		(-Si(SiH ₃) ₃)

GC/MS (Benzol): Methode 2

Retentionszeit: 10,6 min, MS (EI⁺, m/z (%)):404 (1) [(H₃Si)₂Si-(SnMe₃)(SnMe₂)].

Retentionszeit: 14,2 min, MS (EI⁺, m/z (%)):536 (10) [(H₃Si) Si-(SnMe₃)₂(SnMe₂)].

Retentionszeit: 19,3 min, MS (EI⁺, m/z (%)):669 (10) [Si-(SnMe₃)₃(SnMe₂)].

Allgemeine Vorgehensweise (AV3):

1,0 mL (1,0 mmol, 1,0 Äq) der -30 °C kalten Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF wurde portionsweise zu 1,0 mL (1,0 mmol, 1,0 Äq) einer auf -78 °C gekühlten Lösung des Halogenstannans in THF gegeben. Hierbei konnte eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden, die durch den lokalen Überschuss an Halogenstannan rasch verschwand. Die Reaktionslösung wurde nach beendeter Zugabe weiterhin bei -78 °C belassen und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wurde durch eine Kälteedestillation entfernt und das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen. Die Abtrennung vom entstandenen Lithiumhalogenid erfolgte durch Abdekantieren der benzolischen Lösung. Diese konnte direkt für GC/MS-Analytik eingesetzt werden. Für NMR-Messungen erfolgte erneut eine destillative Trennung vom Lösungsmittel und das Lösen der Probe in deuteriertem Benzol.

Kupplung mit Triphenylstannylchlorid

Nach AV3 wurde die Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF zu 1,0 mL (1,0 mmol, 1,0 Äq.) einer 1 M Lösung aus Triphenylstannylchlorid in THF zugefügt und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Es konnte kein Stannylsilan isoliert werden.

Kupplung mit Trimethylstannylbromid

Nach AV3 wurde die Lösung aus Lithiumtrisilylsilanid in THF zu 1,0 mL (1,0 mmol, 1,0 Äq.) einer 1 M Lösung aus Trimethylstannylbromid in THF zugefügt und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Es konnten mehrere Reaktionsprodukte identifiziert werden. Beim Auftrennungsversuch durch Sublimation an der Öldiffusionspumpe begann sich im Sublimationskolben ein metallischer Feststoff zu bilden, gleichzeitig konnten keinerlei Sublimationsprodukte nachgewiesen werden.

Charakterisierung: Farbloser, öliger Feststoff

Summenformel angenommene Produkte: Si₄SnC₃H₁₈, Si₃Sn₂C₆H₂₄, Si₂Sn₃C₉H₃₀, SiSn₄C₁₂H₃₆,

^1H - ^{29}Si -NMR, ^1H - ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 500 MHz):

	^1H	^{29}Si	^{119}Sn	
δ (ppm) =	0,25-0,35		-41,6	(-Sn(CH) ₃)
δ (ppm) =	3,78	-93,7		(-SiH ₃)
δ (ppm) =	0,25-0,35, 3,78	-174,5		(-Si(SiH ₃) ₃)

GC/MS (Benzol): Methode 2

Retentionszeit: 10,6 min, MS (EI⁺, m/z (%)):404 (1) [(H₃Si)₂Si-(SnMe₃)(SnMe₂)].

Retentionszeit: 14,2 min, MS (EI⁺, m/z (%)):536 (10) [(H₃Si) Si-(SnMe₃)₂(SnMe₂)].

4.9 Aufbau von Prop-2-enyltitanocen

Prop-2-enylcyclopentadien



Bei -20 °C wurden zu 75,0 mL einer Lösung aus NaCp (Natriumcyclopentadienid) in THF (0,182 mol) 22,4 mL (0,185 mol) 3-Brompropen hinzugefügt. Die Reaktion wurde mehrere Stunden in der Kälte gerührt, über Nacht auftauen gelassen und mit 100 mL einer gesättigten NH₄Cl-Lösung behandelt. Die organische Phase wurde mit Diethylether erweitert, einige Male mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte über eine fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck.

Charakterisierung: farbloses Öl.

Siedepunkt: 26 °C, 12 mbar.

Ausbeute: 4,23 g (22%).

Summenformel: C₈H₁₀, zwei Isomere.

^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz): δ = 2,74 ppm (m, 2H, CH₂ im Cp), 2,98 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,00 ppm (m, 2H, -CH=CH₂), 5,95 ppm (m, 1H, -CH=CH₂), 6,17, 6,30 und 6,41 ppm (m, je 1H, -CH im Cp).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 62,9 MHz): δ = 35,5 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 43,3 ppm (CH₂ im Cp), 115,3 ppm (-CH=CH₂), 127,7, 131,2 und 132,8 ppm (Cp-C), 137,3 ppm (-CH=CH₂), 147,2 (Cp-C_{ipso}).

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 2,65 ppm (dd, ⁴J_{HH}=1,4 Hz, 2H, CH₂ im Cp), 2,98 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,00 ppm (m, 2H, -CH=CH₂), 5,95 ppm (m, 1H, -CH=CH₂), 5,94, 6,17 und 6,41 ppm (m, je 1H, -CH im Cp).

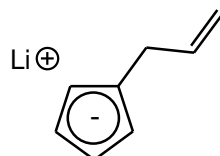
¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 34,7 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 41,5 ppm (CH₂ im Cp), 115,7 ppm (-CH=CH₂), 127,0, 133,9 und 134,9 ppm (Cp-C), 136,7 ppm (-CH=CH₂), 145,1 (Cp-C_{ipso}).

GC/MS (Et₂O): Methode 4

Retentionszeit: 1,52 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 106,5 (90) [M⁺], 91,5 (55) [M⁺-CH₂], 39,3 (100) [M⁺-CH=CH-CH₂].

Retentionszeit: 1,63 min, MS (EI⁺, m/z (%)): 106,5 (90) [M⁺], 91,5 (55) [M⁺-CH₂], 39,3 (100) [M⁺-CH=CH-CH₂].

Prop-2-enylcyclopentadienidolithium



4,2 mL (40,0 mmol) Propenylcyclopentadien wurden in Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung 30,0 mL (44,0 mmol) Methyllithium in Diethylether zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und über eine Schlenkfritte (Porengröße 3) abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet.

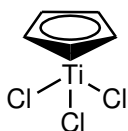
Charakterisierung: Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 1,42 g (13,0 mmol, 32%).

Summenformel: C₈H₉Li.

¹H-NMR (THF-d₈, 250 MHz): δ = 3,23 ppm (d, ³J_{HH}=6,7 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 4,89 und 4,73 ppm (je dm, je 1H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,53 ppm (d, ³J_{HH}=2,7 Hz, je 2H, Cp-H), 5,96 ppm (ddt, ²J_{HH}=3,2 Hz, ³J_{HH}=7,0 Hz, 10,1 Hz, 16,8 Hz, 1H, Cp-CH₂-CH=CH₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 36,1 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 102,4 ppm (C im Cp), 103,0 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 111,2 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 142,8 (Cp-C_{ipso}).

Cyclopentadienidotitantrichlorid

4,90 g (20,4 mmol) Dicyclopentadienidotitandichlorid wurden mit 1,7 mL (21,0 mmol) Sulfurylchlorid und 16,0 mL Thionylchlorid versetzt und 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Alle flüchtigen Komponenten wurden bei vermindertem Druck entfernt, wobei sich die Reste einer schwerflüchtigen Substanz nur unter Erhitzen entfernen ließen. Reines Cyclopentadienidotitantrichlorid konnte aus dem braunen Rückstand durch Sublimation isoliert werden.

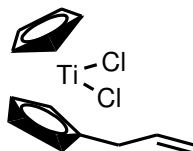
Charakterisierung: Oranger Feststoff.

Sublimationspunkt: 75 °C, $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Ausbeute: 1,90 g (8,6 mmol, 54%).

Summenformel: $C_5H_5TiCl_3$.

1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta = 5,95$ ppm (s, 5H, Cp-H).

Prop-2-enyltitanocendichlorid

0,88 g (4,0 mmol, 1,0 Äq) Cyclopentadienidotitantrichlorid wurden in THF vorgelegt und unter Eiskühlung 5 mL (4,0 mmol, 1 Äq) einer Lösung aus Prop-2-enylcyclopentadienidolithium in THF zugetropft, wobei sich die gelbe Lösung rot verfärbte. Die Reaktion wurde über zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Die weitere Handhabung des Reaktionsproduktes erfolgte nicht mehr unter Luftausschluss. Zur Aufreinigung wurde eine Soxhlet-Extraktion mit Chloroform durchgeführt. Das Chloroform wurde anschließend entfernt, der rote Rückstand in Aceton aufgenommen und durch eine Filtersäule von Schwebstoffen getrennt. Das Produkt wurde nach dem Entfernen des Acetons als roter Feststoff gewonnen.

Kristalle für eine Strukturbestimmung wurden erhalten, indem der rote Feststoff in wenig Chloroform gelöst und mit Pentan überschichtet wurde.

Charakterisierung: Roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 98 °C.

Ausbeute: 0,55 g (1,9 mmol, 48%).

Summenformel: C₁₃H₁₄TiCl₂.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 3,50 ppm (d, ²J_{HH}=6,7 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 4,98 (m, 2H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,58 ppm (m, 2H, Cp-H), 5,84 ppm (ddt, ³J_{HH}=6,5 Hz, 10,6 Hz, 16,9 Hz, 1H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,94 ppm (m, 2H, Cp-H), 5,96 (s, 5H, Cp-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 35,4 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 114,7 ppm (C im Cp), 116,4 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 118,9 ppm (Cp), 119,2 ppm (Cp-C_{ipso}), 122,3 ppm (Cp), 136,1 (-CH₂-CH=CH₂).

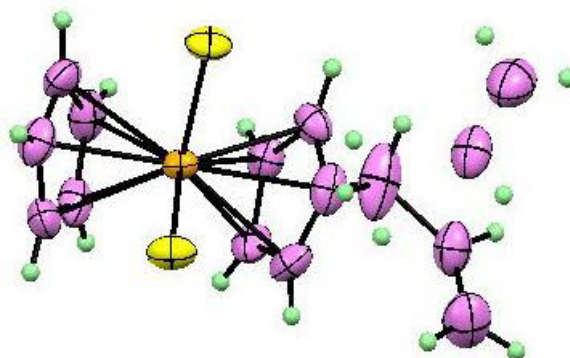
Elementaranalyse: C 53,77% (berechnet 54,02%), H 5,03% (berechnet 4,88%).

MS-ES(+): m/z (%) 249,5 (100) [M⁺-C₃H₅], 253,4 (35) [M⁺-Cl].

MS-ES(-): m/z (%) 197,4 (100) [M⁻-C₂H₃Cl₂].

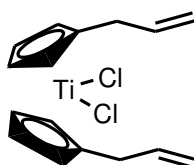
Infrarotspektrum [cm⁻¹]: 3109 (w), 2975 (w), 2916 (w), 1636 (w), 1491 (w), 1437 (w), 1425 (m), 1408 (w), 1383 (w), 1285 (w), 1245 (s), 1048 (w), 1015 (w), 988 (m), 942 (s), 908 (m), 822 (s), 744 (m).

Kristallstruktur: M=289,04g/mol, 0,36·0,13·0,08 mm³, a=6,616, b=6,655, c=16,816, α=90, β=98, γ=120, δ_{cal}=1,514 mg/m³, μ=1,065 mm⁻¹, Absorptionsspektrum: semiempirisch von den Äquivalenzen, Z=2, triklin, Raumgruppe P₁, λ=0,71073 Å, T=173(2) K, gesammelte Reflektionen: 7314, unabhängige Reflektionen: 2448 [R(int)=0,0756].



Die Prop-2-enylgruppe ist aufgrund ihrer freien Drehbarkeit fehlgeordnet.

Bis-prop-2-enyltitanocendichlorid



Experimenteller Teil

2,06 g (18,4 mmol, 2,0 Äq) Prop-2-enylcyclopentadienidolithium wurden in THF vorgelegt und unter Eiskühlung 1,0 mL (9,2 mmol, 1,0 Äq) einer Lösung aus Titan-tetrachlorid in Hexan zugetropft. Die Reaktion wurde für zwei Stunden unter Eiskühlung und weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei vermindertem Druck entfernt, wobei ab diesem Punkt die weitere Handhabung des Reaktionsproduktes nicht mehr unter Luftausschluss erfolgte. Zur Aufreinigung wurde eine Soxhlet-Extraktion mit Chloroform durchgeführt. Das Chloroform wurde anschließend entfernt, der rote Rückstand in Aceton aufgenommen und durch eine Filtersäule von Schwebstoffen getrennt. Das Produkt wurde nach dem Entfernen des Acetons als roter Feststoff gewonnen.

Zur Messung einer Kristallstruktur wurde der rote Feststoff in wenig Chloroform gelöst und bei -18 °C auskristallisiert.

Charakterisierung: Rote, gold schimmernde Kristalle.

Schmelzpunkt: 128 °C.

Ausbeute: 1,32 g (4,0 mmol, 44%).

Summenformel: C₁₆H₁₈TiCl₂.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3,50 ppm (d, ²J_{HH}=6,7 Hz, 4H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,07-5,12 (m, 4H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 5,91 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH=CH₂), 6,34 ppm (dd, ³J_{HH}=2,6 Hz, 4H, Cp-H), 6,43 ppm (dd, ³J_{HH}=2,6 Hz, 4H, Cp-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 35,1 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 115,7 ppm (C im Cp), 116,9 ppm (Cp-CH₂-CH=CH₂), 122,0 ppm (Cp), 135,8 (-CH₂-CH=CH₂), 136,4 (Cp-C_{ipso}).

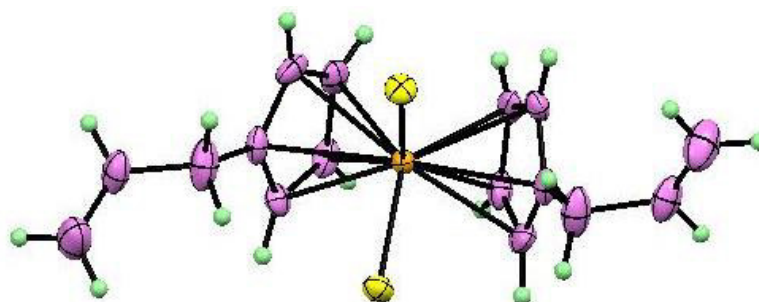
Elementaranalyse: C 57,37% (berechnet 58,39%), H 5,20% (berechnet 5,51%).

MS-ES(+): m/z (%) 293,0 (90) [M⁺-Cl].

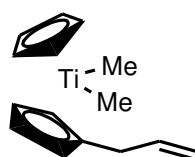
MALDI-MS: m/z (%) 331,0 (100) [M⁺-H].

Infrarotspektrum [cm⁻¹]: 3116 (w), 2976 (w), 2915 (w), 1635 (w), 1490 (w), 1434 (w), 1424 (s), 1408 (w), 1386 (w), 1284 (w), 1244 (w), 1048 (s), 986 (s), 943 (w), 910 (s), 892 (w), 867 (s), 846 (w), 744 (s).

Kristallstruktur: M=329,10 g/mol, 0,21·0,17·0,02 mm³, a=11,520, b=6,690, c=19,650, α=90, β=90, γ=90, δ_{cal}=1,444 mg/m³, μ=0,901 mm⁻¹, Absorptionsspektrum: semi-empirisch von den Äquivalenzen, Z=4, orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn, λ=0,71073 Å, T=173(2) K, gesammelte Reflektionen: 5310, unabhängige Reflektionen: 1313 [R(int)=0,0649].



Prop-2-enyltitanocendimethyl



0,55 g (1,9 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid wurden in Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung 3,5 mL (4,2 mmol, 2,2 Äq) einer 1,2 M Lösung von Methyllithium in Diethylether zugegeben. Die Reaktion wurde für eine Stunde unter Eiskühlung und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit einer wässrigen Ammoniumchlorid Lösung versetzt, wobei Reste des Methyllithiums abreagierten. Es folgte eine Trennung der wässrigen und der organischen Phase in einem Scheidetrichter, wobei die organische Phase bis zu zwanzigmal mit Wasser gewaschen werden musste, bis eine zufriedenstellende Trennung erreicht wurde. Die organische Phase wurde im Folgenden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vorsichtig eingedunstet.

Der ölige, orangefarbene Rückstand wurde in wenig Pentan aufgenommen und langsam auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Das Produkt fällt als oranger Feststoff aus, der sich nach dem Abdekantieren des überstehenden Pentans und dem Erwärmen auf Raumtemperatur in ein oranges Öl umwandelt.

Charakterisierung: Oranges Öl.

Ausbeute: wurde nicht bestimmt.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Ti}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta = 0,01$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$) 3,07 ppm, (d, $^2J_{\text{HH}}=6,6$ Hz, 2H, $\text{Cp-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5,00-5,07 (m, 2H, $\text{Cp-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5,36 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}=2,4$ Hz, 2H, Cp-H), 5,06 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}=2,4$ Hz, 2H, Cp-H), 5,72 (s, 5H, Cp-H), 5,84 ppm (ddt $^3J_{\text{HH}}=6,6$ Hz, 10,1 Hz, 16,9 Hz, 1H, $\text{Cp-CH}_2\text{-CH=CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62,9 MHz): $\delta = 35,0$ ppm ($\text{Cp-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH}_2$), 45,0 ppm ($-\text{CH}_3$), 111,2 ppm (C im Prop-2-enyl-Cp), 113,3 ppm (Cp), 114,3 ppm (C im Prop-2-enyl-Cp), 115,0 ppm ($\text{Cp-CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 137,6 ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH}_2$).

MS-ES(+): m/z (%) 249,6 (100) $[\text{M}+\text{H}]$, 231 (48) $[\text{M}-\text{CH}_3]$.

Infrarotspektrum [cm^{-1}]: 3077 (w), 2952 (s), 2882 (m), 1710 (w), 1639 (w), 1429 (w), 1259 (w), 1104 (m), 914 (m), 813 (s), 738 (m).

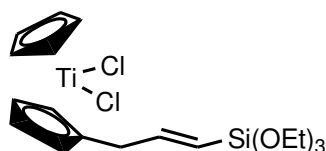
Stabilitätsexperimente in Dichlormethan:

Prop-2-enyltitanocendimethyl wurde in über eine Aluminiumoxid-Säule gefiltertes CD_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 3 Tagen alle 24 Stunden vermessen. Innerhalb dieser Zeit konnte keinerlei Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums festgestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 0,01$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$) 3,40 ppm, (d, $^2J_{\text{HH}}=6,6$ Hz, 2H, $\text{Cp-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5,24-5,32 (m, 2H, $\text{Cp-CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5,95 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}=2,4$ Hz, 2H, Cp-H), 6,00 ppm (ddt $^3J_{\text{HH}}=6,6$ Hz, 10,1 Hz, 16,9 Hz, 1H, $\text{Cp-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH}_2$), 6,13 ppm (m, 2H, Cp-H), 6,24 (s, 5H, Cp-H).

4.10 Versuchte Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendimethyl

Darstellung von 3-(Triethoxysilyl)prop-2-enyltitanocendichlorid:



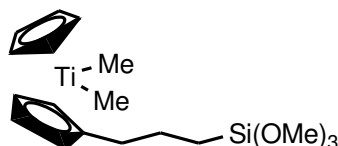
In einem NMR-Rohr wurden 0,11 g (0,4 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid mit 0,5 mL einer 0,8 M Lösung aus Vinyltriethoxysilan und deuteriertem Dichlormethan (0,4 mmol, 1 Äq) und einer katalytischen Menge Grubbs Katalysator versetzt und immer wieder NMR-spektroskopisch vermessen. Als über mehrere Tage keine Umsetzung festgestellt werden konnte, wurde das NMR-Rohr über mehrere Stunden auf 50 °C erhitzt, auch hierbei konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Hydrosilylierung, Allgemeine Vorgehensweise (AV4):

Hydrosilylierungsexperimente erfolgten mit einem zehnfachen Überschuss des entsprechenden Silans in Diethylether. Hierfür wurden die entsprechenden Titanocene in

trockenem Diethylether zusammen mit dem Silan vorgelegt und geringe Mengen des Karstedtkatalysators ($\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Pt}$) in Xylol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Luftausschluss für einige Stunden zum Sieden erhitzt, danach alle flüchtigen Komponenten bei vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand mit kaltem Pentan gewaschen.

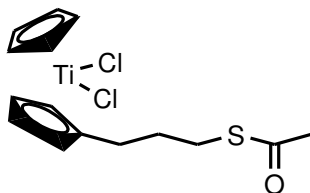
Versuchte Darstellung von 3-(Triethoxysilyl)propyltitanocendimethyl:



Nach AV4 wurden 0,20 g (0,7 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendimethyl mit 0,9 mL (6,9 mmol, 10 Äq) Trimethoxysilan umgesetzt. Beim Erwärmen verfärbte sich die Reaktionslösung von rot nach grün. Das Entstehen des Produktes konnte nicht beobachtet werden.

4.11 Funktionalisierung von Prop-2-enyltitanocendichlorid

Versuchte lichtinduzierte Darstellung von 3-(Thioacetyl)propyltitanocendichlorid:

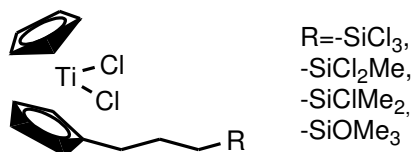


In einem 100 mL Schlenkrohr wurden 0,15 g (0,5 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid in Hexan mit 0,2 mL (2,5 mmol, 5 Äq) Thioessigsäure versetzt und mit einer Quecksilberdampfampe (150W) für 18 Stunden bestrahlt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit hatte sich die Reaktionslösung von rot nach braun verfärbt, die Entstehung des Produktes konnte nicht beobachtet werden.

Versuchte temperaturinduzierte Darstellung von 3-Thioacetylpropyltitanocendichlorid:

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 0,12 g (0,4 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid in Dioxan mit 0,2 mL (2,0 mmol, 5 Äq) Thioessigsäure und einer katalytischen Menge AIBN versetzt und für 18 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit war die rote Farbe der Reaktionslösung erhalten geblieben, die Entstehung des Produktes konnte nicht beobachtet werden.

Hydrosilylierung von Prop-2-enyltitanocendichlorid:



Darstellung von 3-(Trimethoxysilyl)propyltitanocendichlorid:

Nach AV4 wurden 0,20 g (0,7 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid mit 0,9 mL (7,0 mmol, 10 Äq) Triethoxysilan umgesetzt. Das Produkt konnte nicht als Reinstoff isoliert werden.

Charakterisierung: Schwarz-roter Feststoff.

Summenformel: C₁₆H₂₄TiSiO₃Cl₂.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 0,69 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-), 1,76 (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-), 2,80 ppm (t, ³J_{HH}=7,8 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH₂-), 3,43 ppm (s, 9H, -Si(OCH₃)₃), 5,62 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃), 5,92 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃), 5,98 (s, 5H, Cp-H).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz): δ = -43,0 ppm (-Si(OCH₃)₃).

Darstellung von 3-(Trichlorsilyl)propyltitanocendichlorid:

Nach AV4 wurden 1,09 g (3,8 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid mit 3,8 mL (37,8 mmol, 10 Äq) Trichlorsilan umgesetzt.

Charakterisierung: Schwarz-roter Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung vor Schmelze.

Ausbeute: 0,93 g (2,2 mmol, 58%).

Summenformel: C₁₃H₁₅TiSiCl₅.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 0,89 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 1,59 (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 2,66 ppm (t, ³J_{HH}=7,8 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 5,53 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 5,87 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 5,98 ppm (s, 5H, Cp-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 22,8 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 23,4 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 32,6 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-SiCl₃), 113,6 ppm (Cp'), 118,9 ppm (Cp), 123,2 ppm (Cp').

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz): δ = 12,5 ppm (-SiCl₃).

Elementaranalyse: C 37,05% (berechnet 36,78%), H 4,03% (berechnet 3,56%).

MS-ES(+): m/z (%) 197,4 (100) [M^+ -Cl, -Cl, -C₂H₄SiCl₃], 297,6 (60) [M-SiCl₃].

MS-ES(-): m/z (%) 146,2 (100) [M^- -Cl,-Cl, -C₃H₇SiCl₃], 195,4 (85) [M^- -C₂H₄SiCl₅].

Infrarotspektrum [cm⁻¹]: 3109 (m), 2976 (w), 2916 (w), 1636 (m), 1491 (m), 1437 (s), 1425 (m), 1409 (w), 1383 (w), 1245 (m), 1177 (m), 1130 (w), 1047 (s), 1015 (m), 987 (m), 909 (s), 856 (s), 822 (s), 745 (s).

Darstellung von 3-(Dichlormethylsilyl)propyltitanocendichlorid:

Nach AV4 wurden 0,67 g (2,3 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid mit 2,5 mL (23,0 mmol, 10 Äq) Dichlormethylsilan umgesetzt.

Charakterisierung: Schwarz-roter Feststoff.

Ausbeute: 0,77 g (1,9 mmol, 82%).

Summenformel: C₁₄H₁₈TiSiCl₄.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 0,36 (s, 3H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 0,80 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 1,62 (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 2,73 ppm (t, ³J_{HH}=7,8 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂)), 5,57 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 5,92 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 6,00 ppm (s, 5H, Cp-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 5,9 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 21,2 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 21,2 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 23,4 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)Cl₂), 119,3 ppm (Cp), 123,0 (Cp⁺), 123,2 ppm (Cp⁺).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz): δ = 32,1 ppm (-Si((CH₃)Cl₂).

Elementaranalyse: C 41,79% (berechnet 41,61%), H 4,73% (berechnet 4,49%).

MS-ES(+): m/z (%) 283,1 (100) [M^+ -Cl, -Cl, -Cl -CH₃], 147,0 (40) [M^+ -Cl, -Cl, -C₃H₇Si(CH₃)Cl₂].

MS-ES(-): m/z (%) 283,1 (100) [M^- -Cl,-Cl, -Cl, -C₃H₇SiCl₃].

Infrarotspektrum [cm⁻¹]: 3106 (m), 2952 (w), 2929 (w), 2667 (w), 1496 (m), 1441 (m), 1403 (w), 1258 (m), 1181 (w), 1109 (m), 1047 (m), 1023 (m), 963 (w), 951 (w), 908 (m), 890 (s), 869 (m), 858 (m), 750 (m), 735 (s), 730 (w), 694 (m).

Darstellung von 3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid, Titanocen D:

Nach AV4 wurden 0,48 g (1,7 mmol, 1,0 Äq) Prop-2-enyltitanocendichlorid mit 1,8 mL (17,0 mmol, 10 Äq) Chlordimethylsilan umgesetzt. Das Produkt konnte nicht rein isoliert werden.

Charakterisierung: Schwarz-roter Feststoff.

Ausbeute: 0,59 g (1,7 mmol, 47%).

Summenformel: C₁₅H₂₁TiSiCl₃.

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 0,18 (s, 6H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 0,60 ppm (t, ³J_{HH}=8,7 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 1,60 (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 2,78 ppm (t, ³J_{HH}=7,7 Hz, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl)), 5,59 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 5,96 ppm (m, 2H, Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 5,99 (s, 5H, Cp-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62,9 MHz): δ = 4,1 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 19,1 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 23,9 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 33,4 ppm (Cp-CH₂-CH₂-CH₂-Si((CH₃)₂Cl), 114,0 ppm, 114,0 (Cp), 122,9 (Cp').

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 49,7 MHz): δ = 32,0 ppm (-Si((CH₃)₂Cl).

Elementaranalyse: C 47,06% (berechnet 46,90%), H 5,43% (berechnet 5,52%).

MS-ES(+): m/z (%) 197,5 (100) [M⁺-Cl, -Cl, -C₃H₇Si (CH₃)₂Cl].

MS-ES(-): m/z (%) 146,1 (100) [M⁻-Cl, -Cl, -C₃H₇Si (CH₃)₂Cl].

Infrarotspektrum [cm⁻¹]: 3109 (m), 2930 (w), 2866 (w), 1495 (w), 1440 (m), 1383 (w), 1246 (w), 1181 (w), 1050 (s), 937 (w), 823 (s), 780 (w), 755 (w), 691 (m).

4.12 Substratpräparation

Silicium(100):

Siliciumträger wurden für 1 Minute in eine Lösung aus H₂SO₄ und H₂O₂ (3:1) eingelegt, um sie von organischen Resten zu befreien. Alle Substrate wurden sorgfältig mit großen Mengen destilliertem Wasser gewaschen und im N₂-Strom getrocknet.

Silberoxid:

Mit Silber bedampfte Silicium(100)-Träger (Ti 2nm, Ag 200nm) wurden gesäubert und oxidiert, indem sie 1 Minute lang im H₂-Plasma behandelt und für 30 Sekunden in eine 3%ige Lösung von H₂O₂ und destilliertem Wasser eingelegt wurden. Die Träger wurden daraufhin für 1 Minute in Wasser im Ultraschallbad behandelt, sorgfältig mit destilliertem

Wasser gewaschen und im N₂-Strom getrocknet. Die Schichtdicke der Silberoxidschicht betrug nach dieser Behandlung 0,4±0,1nm.

Goldsubstrate mit 11-Mercapto-1-undecanol (MUA):

Mit Gold bedampfte Silicium(100)-Träger (Ti 5 nm, Au 200nm) wurden gesäubert, indem sie 1 Minute lang im H₂-Plasma behandelt wurden. Die Goldparameter wurden ellipsometrisch bestimmt und die Träger im Folgenden 20 Stunden in eine 1 mM Lösung von MUA in Ethanol eingelegt. Die Substrate wurden sorgfältig mit destilliertem Ethanol gewaschen und im N₂-Strom getrocknet. Die Schichtdicke der MUA-Schicht betrug nach dieser Behandlung 1,1±0,2nm.

Die Vermessung der Schichtdicken erfolgte am Ellipsometer unter der Verwendung folgender Werte:

	n	k
Silicium	3,858	0,018
Silber	2,2	0,31
Silberoxid	0,13	3,99
MUA	1,45	0
Titanocen	1,55	0

4.13 Oberflächenimmobilisierung von 3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid

Zur Abscheidung wurde eine 1 mM Lösung von 3-Chlordimethylsilylpropyltitanocendichlorid in Toluol verwendet.

Die Abscheidung auf Gold/MUA und Siliciumträger erfolgte innerhalb von 20 Stunden bei Raumtemperatur. Die Abscheidung auf den Silberoxidsubstraten erfolgte bei -30 °C innerhalb von 6 Stunden.

Die Substrate wurden mit Toluol gewaschen und im N₂-Strom getrocknet und die Schichtdicken mittels ellipsometrischen Messungen bestimmt. Des Weiteren wurden Analysen mittels IRRAS durchgeführt:

3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid	Silicium (100)	Silberoxid	MUA/Au
d [nm]	2,2±0,2	2,3±0,3	2,2±0,2
Background	Leerer Si-Träger	Perdeuterierter SAM auf Silber	MUA/Au
IRRAS Signale	3255 (m), 1762 (m), 1655 (m), 1445 (m), 1121 (m), 974 (w),	3346 (m), 2929 (s), 1655 (s), 1446 (w), 1263 (m), 1103 (s), 943 (w), 806 (w)	3344 (m), 3113 (w), 2927 (s), 2858 (m), 2166 (w), 1712 (m), 1559 (m), 1444 (m), 1263 (s), 1084 (s), 913 (m), 819 (s)

4.14 Oberflächenmethylierung

Die Methylierung des oberflächengebundenen Titanocendichlorids sollte durch Einlegen der Substrate in Lösungen deuterierter methylierender Reagenzien bei Raumtemperatur erfolgen. Nach 20 Stunden wurden die Substrate gespült und mit Hilfe von IRRAS-Messungen analysiert.

Methylithium:

Es wurde eine Lösung aus deuterierten Methylithium in Diethylether (1,5M) hergestellt¹⁷² und zur Methylierung der titanocenfunktionalisierten Substrate verwendet. Während der Reaktionszeit trübte sich die Lösung ein. Auf der Substratoberfläche war eine milchige Schicht entstanden, die sich nur durch intensives Waschen und Ultraschallbehandlung mit destilliertem Wasser entfernen ließ.

Das Experiment wurde mit einer verdünnten Lösung von deuteriertem Methylithium in Diethylether/Toluol (1:9; 0,02M) wiederholt.

Während der Reaktionszeit blieb die Lösung klar, auf der Substratoberfläche war eine milchige Schicht entstanden, die die weitere Analyse der Substrate unmöglich machte.

Methylmagnesiumiodid:

Es wurde eine Lösung aus deuterierten Methylmagnesiumiodid in Diethylether hergestellt¹⁷³ und mit Toluol verdünnt (1:9; 0,07M).

Experimenteller Teil

Bei der Zugabe des Substrates färbte sich die Reaktionslösung bräunlich, was unter Umständen auf die Freisetzung von Iod zurückzuführen ist.

Während der Reaktionszeit trübte sich die Lösung ein. Auf der Substratoberfläche war eine milchige Schicht entstanden, die sich nur durch intensives Waschen und Ultraschallbehandlung mit destilliertem Wasser entfernen ließ.

Dimethylmagnesium:

Es wurde eine Lösung aus deuteriertem Dimethylmagnesium in Dioxan hergestellt (0,1M).¹⁷⁴

Die Verwendung von Dimethylmagnesium als Methylierungsreagenz führte zu keinerlei Eintrübung der Lösung und auf der Substratoberfläche. Die Substrate wurden mit Toluol im Ultraschallbad gereinigt.

IRRAS Signale:

3-(Chlordimethylsilyl)-propyltitanocendichlorid	Silberoxid	MUA/Au
Background	Leerer Ag-Träger	MUA/Au
MeMgI	3365 (m), 2931 (s), 2860 (m), 1662 (s), 1411 (m), 1260 (s), 1104 (m), 804 (m)	3376 (m), 2927 (s), 2857 (m), 1648 (m), 1459 (w), 1257 (s), 1085 (s), 806 (s)
MeMgMe	3312 (w), 2964 (m), 1654 (m), 1455 (w), 1263 (m), 1102 (s), 809 (s)	3577 (w), 2956 (m), 2859 (w), 1613 (m), 1451 (s), 1255 (m), 1086 (s), 951 (w), 808 (m)

5. Zusammenfassung

Chemische Gasphasenabscheidungs-Prozesse (chemical vapor deposition, CVD) sind in der Halbleiter-Industrie etablierte Methoden für die Abscheidung von Siliciumschichten und -strukturen. Die Wirtschaftlichkeit dieser etablierten Prozesse ist allerdings gering, da zur Erzeugung und Zersetzung der verwendeten Präkursoren beträchtliche Mengen an Energie benötigt werden und sich zudem im Zuge der Reaktionen Nebenprodukte bilden. Durch die Verwendung von alternativen Präkursoren könnten effizientere Silicium-CVD-Prozesse und neue Herstellungsmethoden für Silicium entwickelt werden.

Vor allem höhere Silane (Si_xH_y , mit $x>1$), wie zum Beispiel Neopentasilan ($\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$, NPS), haben sich als Präkursoren in thermischen Si-CVD-Prozessen durch hohe Abscheidungsraten und niedrige Zersetzungstemperaturen ausgezeichnet. In dieser Arbeit wurde NPS zum ersten Mal in katalytischen CVD-Prozessen zur Abscheidung von Silicium-Nanodrähten und im electron-beam induced deposition-Verfahren (EBID-Verfahren) zur Deposition von Metallsiliciden verwendet.

Wachstumsverhalten und strukturiertes Wachstum von Silicium-Nanodrähten:

Im Rahmen der Gold-katalysierten CVD konnten aus NPS Silicium-Nanodrähte gebildet werden, die sich durch eine außergewöhnliche Länge auszeichneten. Die verwendeten Abscheidungstemperaturen waren mit 375 °C niedrig, sodass keine thermische Codeposition von Siliciumnanopartikeln oder -schichten beobachtet werden konnte. Energiedispersive röntgenspektroskopische und transmissionselektronenmikroskopische Messungen zeigten, dass die Abscheidung in Form von kristallinen Nanodrähten erfolgte, an deren Ende sich eine Silicium-Gold-Legierung befand. Als Wachstumsmechanismus konnte daher der von *Wagner* und *Ellis* vorgeschlagene *vapor-liquid-solid*-Mechanismus angenommen werden. Demnach bildete sich zunächst eine Gold/Silicium-Legierung, die durch die fortwährende Aufnahme von Silicium aus dem Silanpräkursor übersättigte und kristallines Silicium in Form von Nanodrähten ausschied. Der Durchmesser der Nanodrähte hing dementsprechend eng mit dem Durchmesser der Schmelzperle der Gold/Silicium-Legierung zusammen und war circa 1,5-mal so groß wie der Durchmesser der ursprünglich verwendeten Goldnanopartikel.

Durch die Verwendung von vorgeformten Goldnanopartikeln, die aus einer Lösung auf Substratoberflächen abgeschieden wurden, konnten die dünnsten Nanodrähte erzeugt werden. Für Abscheidung bei niedrigen Temperaturen war in diesem Fall die thermische

oder plasmainduzierte Entfernung der organischen Schutzschicht der Goldnanopartikel vor dem CVD-Prozess notwendig.

Ein strukturiertes Abscheiden der Silicium-Nanodrähte war durch die Strukturierung des Goldkatalysators möglich. Hierbei wurden einerseits strukturierte, goldbedampfte Siliciumträger verwendet, andererseits wurde ein neuartiges, photolithographisches Verfahren entwickelt, mit dem Goldstrukturen auf Oberflächen aufgebracht wurden. Bei letzterem wurde ein kommerziell erhältliches, gold- und schwefelhaltiges, teerartiges, organisches Gemisch (Liquid Bright Gold, LBG) mittels Spin-Coating auf Oberflächen aufgetragen und durch Photomasken belichtet. In einem folgenden Waschschriff mit Chloroform konnte das nicht belichtete LBG vom Substrat herunter gespült werden, während das belichtete LBG als Struktur auf dem Substrat erhalten blieb. Die nichtmetallischen Komponenten dieser Struktur konnten thermisch oder plasma-chemisch entfernt werden, sodass am Ende reine Goldstrukturen auf der Substratoberfläche zurückblieben, die im Folgenden zur strukturierten Abscheidung von Nanodrähten aus NPS genutzt werden konnten (Abbildung I).

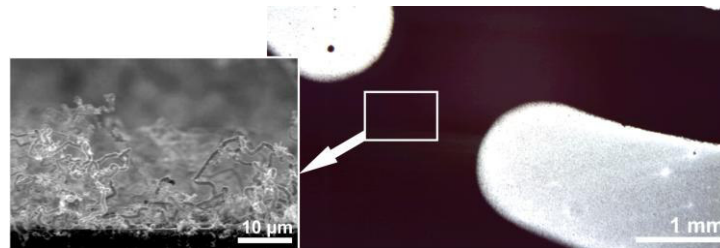


Abbildung I: Strukturierte Abscheidung von Silicium-Nanodrähten durch die vorhergehende Strukturierung des Goldkatalysators.

Electron-beam induced deposition zur Erzeugung von Metallsiliciden:

Das EBID-Verfahren ist für die Abscheidung von Metallen aus nur einem Präkursor etabliert. Neuartig ist die Abscheidung von binären Systemen durch die parallele Injektion zweier Präkursoren. In dieser Arbeit konnte das EBID-Verfahren zur Erzeugung von Platinsiliciden unterschiedlicher Zusammensetzung genutzt werden, indem die Injektionsmenge des Platinpräkursors (Trimethyl(methylcyclopentadienid)platin) konstant gehalten und die Menge des Silanpräkursors (NPS) variiert wurde. Die Deposition erfolgte zwischen zwei Goldelektroden, sodass Leitfähigkeitsmessungen an den Deponaten durchgeführt werden konnten (Abbildung II).



Abbildung II: Durch EBID abgeschiedene granulare Platinsilicide zwischen zwei Goldelektroden. Links: Schematische Darstellung des Abscheidungsprozesses, mitte: Abbildung der Kontaktstrukturen, rechts: Vergrößerung eines Pt-Si-C-O Deponats zwischen zwei Goldelektroden [M. Winhold, *Masterarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main*, 2011].

Bei den elektrischen Transportmessungen stellte sich heraus, dass der Leitfähigkeitsmechanismus vom Siliciumanteil in der Probe abhing. So zeigten Proben mit geringem Siliciumanteil einen Elektronentransport, der dem Mott-variable range hopping (VRH) Mechanismus folgte, Proben mit einem Platin:Silicium-Verhältnis von 1:1 und 3:2 wiesen ein Verhalten auf, das dem korreliertem VRH folgte und für Proben mit höherem Siliciumanteil konnte erneut Mott-VRH beobachtet werden. Das Auftreten von korreliertem VHR konnte durch die Ausbildung von nanogranularen Materialien erklärt werden. Hierbei bildeten sich Platinsilicide mit erhöht amorphem Anteil, die sich als Nanopartikel in eine Kohlenstoffmatrix einlagerten.

Des Weiteren erfolgte die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung von Cobaltsiliciden durch den gleichzeitigen Einsatz von Cobaltoctacarbonyl und NPS. Mit dem Ziel, CoSi und CoSi_2 Phasen herzustellen, wurde das Co:Si-Verhältnis der Deponate zwischen 1:1 und 1:2 variiert. Hierbei wurde der Fluss des Cobalt-Präkursors konstant gehalten, während der Fluss des NPS variiert wurde. Elektrische Transportmessungen der Deponate zeigten ein isolierendes Verhalten für Cobaltsilicide, deren Silicium:Cobalt-Verhältnis größer als 1,64 ist. Dieses Verhalten könnte durch den Einbau von Siliciumatomen in die Kohlenstoffmatrix hervorgerufen werden. Für Cobaltsilicide, deren Silicium:Cobalt-Verhältnis kleiner als 1,64 war, konnte ein quasimetallisches Verhalten festgestellt werden. Der elektrische Transport wurde in diesem Fall durch Elektronen hervorgerufen, die zwischen Cobaltsilicidclustern tunneln.

Wurtz-artige Kupplung zur Synthese höherer Silane und Mischsilane:

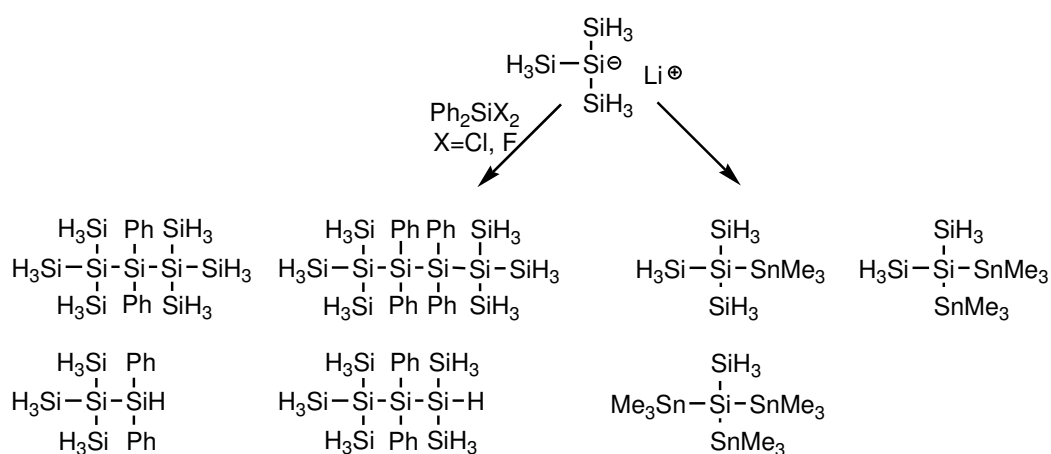
Die Verwendung von NPS in katalytischen CVD-Prozessen und der elektronenstrahlinduzierten Coabscheidung mit anderen Präkursoren führte zu Nanodrähten, die sich durch außergewöhnliche Länge auszeichneten, und binären Nanodeponaten. Von Interesse für diese CVD-Prozesse sind neben NPS auch höhere

Polymere des NPS sowie Mischsilanpräkursoren, welche ähnliche oder noch bessere Resultate in diesen Prozessen erzielen sollten.

Für die Synthese von höheren Silanen wurden zwei Synthesestrategien verfolgt: Zum einen sollte die literaturbekannte *Wurtz*-artige Kupplung auf NPS übertragen werden, zum anderen sollte ein Katalysator entworfen werden, der in der Lage ist, NPS zu kleineren Oligomeren zu koppeln.

Für die *Wurtz*-artige Kupplung erfolgte die Aktivierung von NPS mit Methyllithium in Anlehnung an das von *Gilman* entwickelte Verfahren für das permethylierte Derivat. Als Reaktionsprodukte konnten Lithiumtrisilylsilanid und Methylsilan mittels NMR-Messungen nachgewiesen werden. Bei der Kupplungsreaktion des Silanids mit einem halben Äquivalent verschiedener Dihalogensilane stellte sich heraus, dass die Verwendung von anorganischen Silanen als Kupplungsbaustein zu unkontrollierbaren Polymerisationsreaktionen des Silanids führte. Beim Einsatz von Dihalogendiphenylsilanen entstanden (durch Konkurrenzreaktionen wie Halogen/ Wasserstoff-Austausch und Insertion des Silanids in Silicium-Silicium-Bindungen) verschiedene höhere Silane, die sich jedoch nicht voneinander trennen ließen (Schema I, links).

Die *Wurtz*-artige Kupplung sollte des Weiteren für die Synthese von Stannylsilanen eingesetzt werden. Hierfür sollte Lithiumtrisilylsilanid mit einem Äquivalent eines Trimethylstannylhalogenids umgesetzt werden, mit dem Ziel, Trimethylstannylisotetrasilan zu erhalten. Auch bei dieser Umsetzung kam es zur Ausbildung mehrerer Reaktionsprodukte, die sich nicht voneinander trennen ließen (Schema I, rechts). Da sich diese Produkte schon bei geringem Erwärmen zu einem metallischen Film zersetzten, bevor sie in die Gasphase übergingen, schienen sie für CVD-Prozesse nicht geeignet.



Schema I: *Wurtz*-artige Kupplung des Lithiumtrisilylsilanids mit Dihalogendiphenylsilanen und Trimethylchlorstannan.

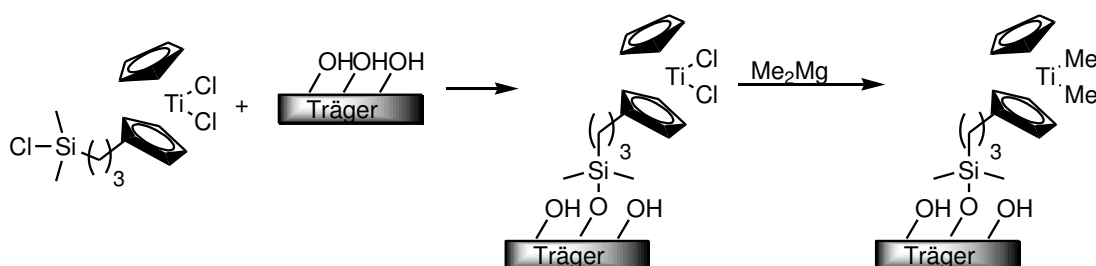
Grundsätzlich lässt sich sagen, dass sich die *Wurtz*-artige Kupplung für die Synthese höherer, auf NPS basierender Silane und Stannylsilane zu eignen scheint.

Da sich die Auftrennung der entstandenen Reaktionsprodukte schwierig gestaltet, bleibt zu klären, wie die Produktverteilung beeinflusst werden kann. So könnte durch eine Veränderung der Reaktionsführung (Reaktionstemperatur und -zeit, sowie die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden) die Entstehung von Nebenprodukten eingeschränkt werden.

Synthese eines Katalysators zur Kupplung von Neopentasilan:

Für die katalytische Kupplungsreaktion von NPS sollte der von *Harrod* entdeckte, dehydrogenierende Kupplungskatalysator Titanocendimethyl verwendet werden. Der Katalysator muss in seiner Reaktivität gehemmt werden, um sich für kontrollierte Oligomerisierung von NPS zu eignen. Zu diesem Zweck sollte Titanocendimethyl mit Hilfe von Ankergruppen auf verschiedene Oberflächen aufgebracht werden, mit dem Ziel, seine Freiheitsgrade zu vermindern und somit eine Verlangsamung der Reaktion zu erreichen.

Zur Einführung der Ankergruppe wurde Prop-2-enyltitanocendichlorid verwendet, das aus dem prop-2-enylsubstituierten Cyclopentadienidanion und Cyclopentadienidotitantrichlorid aufgebaut wurde. Die katalytische Aktivität von prop-2-enyltitanocendimethyl gegenüber NPS konnte nachgewiesen werden, allerdings stellte sich heraus, dass sich dieses Molekül nicht für das Einführen von Ankergruppen eignet, sodass zunächst Prop-2-enyltitanocendichlorid durch eine Hydrosilylierungsreaktion mit verschiedenen silanbasierten Ankergruppen, die sich für die Immobilisierung auf OH-terminierten Oberflächen eignen, versehen wurde. Die Methylierung des Katalysators sollte nach der Immobilisierung auf der Oberfläche durchgeführt werden. Bei den folgenden Abscheidungsreaktionen zeigte sich, dass 3-(Chlordimethylsilyl)-propyltitanocendichlorid am besten für die Abscheidung dünner Schichten geeignet war (Schema II).



Schema II: Oberflächenimmobilisierung und versuchte Aktivierung eines Titanocenderivats.

Abscheidungsexperimente wurden auf Siliciumdioxid, Silberoxid und OH-terminierten selbst-anordnenden Monolagen auf Gold durchgeführt, wobei letzteres sich durch gute Charakterisierungsmöglichkeiten auszeichnete und somit die vollständige Untersuchung des Systems vereinfachte.

Für die Methylierung des auf der Oberfläche immobilisierten Titanocendichlorid wurden mehrere Methylierungsmittel getestet, wobei die Verwendung von Dimethylmagnesium in Dioxan die wenigsten Nebenreaktionen hervorrief. Bei der Verwendung von deuteriertem Dimethylmagnesium konnten in den aufgenommenen Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektren allerdings keine Kohlenstoff-Deuterium-Schwingungssignale beobachtet werden, sodass die Methylierung des oberflächengebundenen Katalysators bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der Abscheidungsreaktion von 3-(Chlordimethylsilyl)propyltitanocendichlorid auf OH-terminierten Goldträgern ein reproduzierbares, gut zu analysierendes System entwickelt werden konnte, auf dessen Basis in Zukunft ein aktiver oberflächenimmobilisierter Katalysator aufgebaut werden soll, der sich für die dehydrogenierende Kupplung von NPS eignet.

6. Literaturverzeichnis

- ¹ A. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**, 919-921.
- ² K. L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, *Prog. Mater. Sci.*, **2003**, *48*, 57-170.
- ³ B. G. Gribov, K. V. Zinov' ev, Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells, *Inorg. Mater.*, **2003**, *39*, 653-662.
- ⁴ I. Hermann, Laser-Assisted Deposition of Thin Films from Gas-Phase and Surface-Adsorbed Molecules, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1323-1357.
- ⁵ S. Hofmann, C. Ducati, R. J. Neill, S. Piscanec, A. C. Ferrari, J. Geng, R. E. Dunin-Borowski, J. Robertson, Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, 6005-6012.
- ⁶ M. Huth, F. Porrati, C. Schwalb, M. Winhold, R. Sachser, M. Dukic, J. Adams, G. Fantner, Focused electron beam induced deposition: A perspective, *Beilstein. J. Nanotechnol.*, **2012**, *3*, 597-619.
- ⁷ C. -s. Yan, Y. K. Vohra, H. -k. Mao, R. J. Hemley, Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, *99*, 12523-12525.
- ⁸ C. I. Spee, J. L. Linden, E. A. van der Zouwen-Assink, K. Timmer, F. Verbeek, H. A. Meinema, D. M. Frigo, S. van der Ven, Deposition of titanium nitride thin films at low temperatures by CVD using metalorganic and organometallic titanium compounds as precursors, *J. de Phys. IV*, **1993**, *3*, 289-296.
- ⁹ H. A. Aulich, F. Schulze, J. G. Grabmaier, Verfahren zur Herstellung von Solarsilicium, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1984**, *56*, 667-673.
- ¹⁰ W. A. P. Claassen, J. Bloem, The nucleation of CVD silicon on SiO₂ and Si₃N₄ substrates, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 194-202.
- ¹¹ S. P. Walch, C. E. Dateo, Thermal decomposition pathways and rates for silane, chlorosilane, dichlorosilane and trichlorosilane, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 2015-2022.
- ¹² K. Hesse, U. Pätzold, Survey over the TCS process, *Silicon for the Chemical Industry VIII*, Trondheim **2006**, 157-166.
- ¹³ A. Hammad, E. Amanatides, D. Mataras, D. Rapakoulias, PECVD of hydrogenated silicon thin films from SiH₄ + H₂ + Si₂H₆ mixtures, *Thin Solid Films*, **2004**, *451-452*, 255-258.

- ¹⁴ M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar Cell Efficiency Tables (Version 28), *Prog. Photovoltaics.*, **2006**, *14*, 455-461.
- ¹⁵ C. P. Lund, W. Zhang, P. J. Jennings, P. Singh, Production of Lower-Cost Solar Cells from Silica, *Silicon for the Chemical Industry V*, Tromsø **2000**, 249-256.
- ¹⁶ A. G. Aberle, Thin-film solar cells, *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 4706-4710.
- ¹⁷ S-I. Jun, P. D. Rack, T. E. McKnight, A. V. Melechko, M. L. Simpson, Low-temperature solid-phase crystallization of amorphous silicon thin films deposited by rf magnetron sputtering with substrate bias, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 022104-1-022104-3.
- ¹⁸ A. Shah, J. Meier, A. Buechel, U. Kroll, J. Steinhauser, F. Meillaud, H. Schade, D. Dominé, Towards very low-cost mass production of thin-film silicon photovoltaic (PV) solar modules on glass, *Thin Solid Films*, **2006**, *502*, 292-299.
- ¹⁹ S. K. Tung, The Effects of Substrate Orientation on Epitaxial Growth, *J. Electrochem. Soc.*, **1965**, *112*, 436-438.
- ²⁰ Y. Liu, L. J. Overzet, M. J. Goeckner, Chemical vapour deposition of Aluminium from methylpyrrolidine, *Thin Solid Films*, **2006**, *510*, 48-54.
- ²¹ V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2681-2702.
- ²² I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **2008**, *26*, 1197-1276.
- ²³ A. Perentes, P. Hoffmann, Focused Electron Beam Induced Deposition of Si-Based Materials From SiO_xC_y to Stoichiometric SiO_2 : Chemical Compositions, Chemical-Etch rates, and Deep Ultraviolet Optical Transmissions, *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, *13*, 176-184.
- ²⁴ K. Nakano, T. Horie, H. Sakamoto, Low-temperature Growth of SiO_2 Films by electron-Induced Ultrahigh Vacuum Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, **1996**, *35*, 6570-6573.
- ²⁵ S. Pizzini, Solar Grade Silicon as a Potential Candidate material for Low-Cost-Terrestrial Solar Cells, *Sol. Energy. Mater.*, **1982**, *6*, 253-297.
- ²⁶ R. Sonnenschein, A. Müller, T. Sill, A. Gölz, C. Beyer, P. Adler, Solar Silicon produced from Silane, *Silicon for the Chemical Industry VIII*, Trondheim, **2006**, 235-238.
- ²⁷ J. Jørgen, Solar Grade Silicon – History, Chemistry and Standardization, *Silicon for the Chemical and Solar Industry X*, Geiranger **2010**, 167-176.

- ²⁸ D. Weidhaus, E. Schindlbeck, K. Hesse, Trichlorosilane Based Silicon Feedstock for the Photovoltaic Industry, *Silicon for the Chemical Industry VII*, Tromsø, **2004**, 189-200.
- ²⁹ U. Kürschner, U. Pätzold, K. Hesse, H. Lieske, Studies on Trichlorosilane Synthesis, *Silicon for the Chemical Industry VII*, Tromsø, **2004**, 177-188.
- ³⁰ T. Lobreyer, K. Hesse, H. Ehrlich, H. Lieske, Silicon for Trichlorosilane Production Basic Research and Development, *Silicon for the Chemical Industry III*, Sandefjord, **1996**, 147-155.
- ³¹ P. L. Timms, The chemistry of volatile waste from silicon wafer processing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 6, 815-822.
- ³² J. O. Odden, G. Halvorsen, H. Rong, R. Gløcker, Comparison of the energy consumption in different production processes for solar grade silicon, *Silicon for the Chemical and Solar Industry IX*, Holmen, **2008**, 75-90.
- ³³ D. C. Lynch, M. A. Lynch, The Search for a Low Cost Solar-Grade Silicon, *Silicon for the Chemical Industry VII*, Tromsø, **2004**, 307-318.
- ³⁴ T. Buseth, A. G. Forwald, H. M. Rong, B. Skofteland, H. Sørheim, Surface Studies of silicon in the TCS Process, *Silicon for the Chemical Industry V*, Tromsø, **2000**, 135-150.
- ³⁵ A. Klipp, F. Hamelmann, G. Haindl, J. Hartwich, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, Pentamethylcyclopentadienyl Disilane as a Novel Precursor for the CVD of Thin Silicon Films, *Chem. Vap. Dep.*, **2000**, 6, 63-66.
- ³⁶ W. O. Filtvedt, A. Holt, P. A. Ramachandran, M. C. Melaaen, Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modelling/scaleup of fluidized bed reactors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 107, 188-200.
- ³⁷ H. J. Emeléus, K. Stewart, The Oxidation of the Silicon Hydrides. Part I., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1182-1189.
- ³⁸ R. S. Wagner, W. C. Ellis, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.*, **1964**, 4, 89-90.
- ³⁹ R. S. Wagner, Defects in Silicon Crystals Grown by the VLS Technique, *J. Appl. Phys.*, **1967**, 38, 1554-1560.
- ⁴⁰ Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 2214-2216.
- ⁴¹ J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, Growth of silicon nanowires via gold/silane vapour-liquid-solid reaction, *J. Vac. Sci. Tech. B.*, **1997**, 15, 554-557.

- ⁴² S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 096105-1-096105-4.
- ⁴³ F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, D. D. Lee, S. Lee, Analysis of Silicon Nanowires grown by Combination of SiO Evaporation with the VLS Mechanism, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, G472-G475.
- ⁴⁴ P. R. Bandau, P. Pichanusakorn, An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires, *Semicond. Sci. Technol.*, **2010**, *25*, 024003-1-024003-16.
- ⁴⁵ A. Colli, S. Hofmann, A. Fasoli, A. C. Ferrari, C. Ducati, R. E. Dunin-Borkowski, J. Robertson, Synthesis and optical properties of silicon nanowires grown by different methods, *Appl. Phys. A*, **2006**, *85*, 247-253.
- ⁴⁶ P. Anstaett, Y. Zheng, T. Thai, A. M. Funston, U. Bach, G. Gasser, Synthesis of stable Peptide Nucleic Acid-Modified Gold Nanoparticles and their Assembly onto Gold Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 4217-4220.
- ⁴⁷ S. A. Ruiz, C. S. Chen, Microcontact Printing: A tool to pattern, *Soft Matter*, **2007**, *3*, 168-177.
- ⁴⁸ A. Reznickova, Z. Novotna, N. S. Kasalkova, V. Svorcik, Gold nanoparticles deposited on glass: physicochemical characterization and cytocompatibility, *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**, *8*, 252-259.
- ⁴⁹ J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch-Falk, Z. Y. Li, F. Yin, M. H. Gass, P. Wang, A. L. Bleoch, R. E. Palmer, L. J. Lauhon, High-resolution detection of Au-catalyst atoms in Si nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 168-173.
- ⁵⁰ A. I. Hochbaum, R. F. Fan, R. He, P. Yang, Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for device Integration, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 457-460.
- ⁵¹ N. Ndiege, M. Shannon, R. I. Masel, Silicon Nanowires Synthesized via Microwave-Assisted Chemical Vapor Deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, *10*, K55-K59.
- ⁵² L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Cayron, E. Rouviere, J-P. Simonato, Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, *10*, 1287-1291.
- ⁵³ J. Bloem, W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, Rate-Determining Reactions and Surface Species in CVD Silicon IV. The SiCl_4 - H_2 - N_2 and the SiHCl_3 - H_2 - N_2 system, *J. Cryst. Growth*, **1982**, *57*, 177-184.

- ⁵⁴ S. Sharma, T. I. Kamins, R. Stanley Williams, Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires, *J. Cryst. Growth*, **2004**, *267*, 613-618.
- ⁵⁵ W. S. Cheng, C. Y. Lee, Deposition of niobium silicide thin films from hexachlorodisilane and niobium pentachloride, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**, *13*, 1204-1205.
- ⁵⁶ W. Molnar, A. Lugstein, P. Pongratz, N. Auner, C. Bauch, E. Bertagnolli, Subeutectic Synthesis of Epitaxial Si-NW with Diverse Catalysts Using a Novel Precursor, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 3957-3961.
- ⁵⁷ R. Walsh, Bond Dissociation Energy Values in Silicon-Containing Compounds and Some of Their Implications, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, *14*, 246-252.
- ⁵⁸ W. I. Park, G. Zheng, X. Jiang, B. Tian, C. M. Lieber, Controlled Synthesis of Millimeter-Long Silicon Nanowires with Uniform Electronic Properties, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 3004-3009.
- ⁵⁹ A. Lugstein, M. Steinmair, Y. J. Hyun, G. Hauer, P. Pongratz, E. Bertagnolli, Pressure-induced orientation control of the growth of epitaxial silicon nanowires, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 2310-2314.
- ⁶⁰ F. Porrati, R. Sachser, M.-M. Walz, F. Vollnhals, H. Steinrück, H. Marbach, M. Huth, Magnetotransport properties of iron microwires fabricated by focused electron beam induced autocatalytic growth, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, *44*, 425001-1-425001-6.
- ⁶¹ W. F. Van Dorp, C. W. Hagen, P. A. Crozier, P. Kruit, Growth behavior near the ultimate resolution of nanometer-scale focused electron beam-induced deposition, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 225305-1-225305-9.
- ⁶² I. Utke, B. Dwir, K. Leifer, F. Cicoira, P. Doppelt, P. Hoffmann, E. Kapon, Electron beam induced deposition of metallic tips and wires for microelectronics applications, *Microelectron. Eng.*, **2000**, *53*, 261-264.
- ⁶³ T. Liang, E. Frendberg, B. Lieberman, A. Stivers, Advanced Photolithographic Mask Repair Using Electron Beams, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **2005**, *23*, 3101-3105.
- ⁶⁴ W. F. Van Dorp, B. Someren, C. W. Hagen, P. Kruit, Approaching the Resolution Limit of Nanometer-Scale Electron Beam-Induced Deposition, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 1303-1307.
- ⁶⁵ M. Winhold, Binäre Pt-Si Nanostrukturen hergestellt durch elektronenstrahl-induzierte Deposition, *Masterarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main*, **2011**.
- ⁶⁶ K. Møhave, D. N. Madsen, A. M. Rasmussen, A. Carlson, C. C. Appel, M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, P. Bøggild, Solid Gold Nanostructures Fabricated by Electron Beam Deposition, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1499-1503.

- ⁶⁷ M.-M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, H. Marbach, Electrons as “Invisible Ink”: Fabrication of Nanostructures by Local Electron Beam Induced Activation of SiO_x, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 4669-4673.
- ⁶⁸ T. Lukasczyk, Electron-Beam-Induced Deposition in Ultrahigh Vacuum: Lithographic Fabrication of Clean Iron Nanostructures, *Small*, **2008**, *6*, 841-846.
- ⁶⁹ J. G. **199**. Clabes, Nanometer scale probe for an atomic force microscope, and method for making same, *US Patent* **7**, *5*, 5171992.
- ⁷⁰ T. J. Kealy, P. L. Pauson, A New Type of Organo-Iron Compound, *Nature*, **1951**, *168*, 1039-1040.
- ⁷¹ I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, K. B. Efetov, Granular electronic Systems, *Rev. Mod. Phys.*, **2007**, *79*, 469-518.
- ⁷² D. V. Averin, Y. V. Nazarov, Virtual electron-diffusion during quantum tunnelling of the electric charge, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, 2446-2449.
- ⁷³ T. B. Tran, I. S. Beloborodov, X. M. Lin, T. P. Bigioni, V. M. Vinokur, H. M. Jaeger, Multiple cotunneling in large quantum dot arrays, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *95*, 076806-1-076806-9.
- ⁷⁴ K. Landheer, S. G. Rosenberg, L. Bernau, P. Swiderek, I. Utke, C. W. Hagen, D. H. Fairbrother, Low-Energy Electron-Induced Decomposition and Reactions of Adsorbed Tetrakis(trifluorophosphine)platinum [Pt(PF₃)₄], *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, *115*, 17452-17463.
- ⁷⁵ M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Tanaka, K. Furuya, Nanostructures fabricated by electron beam induced chemical vapour deposition, *Superlattices and Microstruct.*, **2004**, *36*, 255-264.
- ⁷⁶ H. Hiroshima, N. Suzuki, N. Ogawa, M. Komuro, Conditions for Fabrication of Highly Conductive Wires by Electron-Beam-Induced Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, *38*, 7135-7139.
- ⁷⁷ M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Furuya, Fabrication of Alpha-Iron and Iron Carbide Nanostructures by Electron-Beam Induced Chemical Vapor Deposition and Postdeposition Heat Treatment, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, *44*, 5631-5634.
- ⁷⁸ Bau einer Spezialchemie-Anlage für Elektrochips gestartet, *Evonik, Pressemitteilung.*, **2011**.

- ⁷⁹ K. H. Chung, J. C. Sturm, E. Sanchez, K. K. Singh, S. Kuppurao, The high growth rate of epitaxial silicon-carbon alloys by using chemical vapour deposition and neopentasilane, *Semicond. Sci. Technol.*, **2007**, *22*, 158-160.
- ⁸⁰ K. H. Chung, N. Yao, J. Benzinger, J. C. Sturm, K. K. Singh, D. Carlson, S. Kuppurao, Ultrahigh growth rate of epitaxial silicon by chemical vapour deposition at low temperature with neopentasilane, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 113506-1-113506-3.
- ⁸¹ A. M. Doncaster, R. Walsh, Kinetics of the Gas-Phase Reaction between Iodine and Monosilane and the Bond Dissociation Energy $D(\text{H}_3\text{Si-H})$, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1981**, *13*, 503-514.
- ⁸² A. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007, 940.
- ⁸³ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Enke, Stuttgart, 1975, 657-658.
- ⁸⁴ IBM, B. A. Scott, R. C. Taylor, CVD of Silicon and Silicon Compounds using Si_2Cl_6 , *Am. IP.com Prior Art Database Technical disclosure*, **2005**, 1.
- ⁸⁵ W. Molnar, A. Lugstein, T. Wojcik, P. Pongratz, N. Auner, C. Bauch, E. Bertagnolli, Synthesis and electrical characterization of intrinsic and in situ doped nanowires using a novel precursor, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2012**, *3*, 564-569.
- ⁸⁶ C. Bauch, S. Holl, S. Mohsseni-Ala, R. Deltschew, G. Lippold, N. Auner, Halogeniertes Polysilan und thermisches Verfahren zu dessen Herstellung, *Patent: DE-102008025260.*, **2009**.
- ⁸⁷ M. Schmeisser, P. Voss, Über das Siliciumdichlorid $[\text{SiCl}_2]_x$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, *334*, 50-56.
- ⁸⁸ F. A. Neumeyer, M. Berger, G. Wagner, M. C. Holthausen, N. Auner, From Oil Sands to Silicon Tetrachloride and Silicon through Plasma-Assisted Synthesis, *Silicon for the Chemical and Solar Industry XII*, Trondheim, **2014**, 199-202.
- ⁸⁹ E. Wiberg, A. Neumaier, Cleavage Reactions with the Chlorosilanes Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , and $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1962**, *1*, 517.
- ⁹⁰ C. J. Wilkins, The Reactions of Hexachlorodisilan with Ammonium Halides and Trimethylamine Hydrohalides, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3409-3412.
- ⁹¹ A. Kaczmarczyk, M. Millaerd, G. Urry, A new pentasilicon dodecachloride, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, *17*, 186-188.

- ⁹² F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. C. Holthausen, H. Lerner, The Perchlorinated Silanes Si_2Cl_6 and Si_3Cl_8 as Sources of SiCl_2 , *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4715-4719.
- ⁹³ W. Knies, H. Eiblmeier, Verfahren zur Herstellung von Neopentasilan, **2010**, *Patent: DE-102008042934A1*.
- ⁹⁴ J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H. Lerner, M. Wagner, H. Lerner, M. C. Holthausen, The Chloride-Induced Aufbau of Perchlorinated Cyclohexasilanes from Si_2Cl_6 : A Mechanistic Scenario, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9234-9239.
- ⁹⁵ F. Höfler, R. Jannach, Zur Kenntnis des Neopentasilans, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, *9*, 723-725.
- ⁹⁶ J. Cannady, X. Zhou, Composition comprising neopentasilane and method of preparing the same, **2008**, *Patent: WO-2008/051328*.
- ⁹⁷ K. H. Chung, J. C. Sturm, Silicon-Based Epitaxy by Chemical Vapor Deposition Using Novel Precursor Neopentasilane, *PhD-Thesis, Princeton University*, **2010**, 14.
- ⁹⁸ R. G. Jones, S. J. Holder, High-yield controlled syntheses of polysilanes by the Wurtz-type reductive coupling reaction, *Polym. Int.*, **2006**, *55*, 711-718.
- ⁹⁹ R. Miller, E. Ginsburg, D. Thompson, Low Temperature Wurtz-Type Polymerization of Substituted Dichlorosilanes, *Polym. J.*, **1993**, *25*, 807-823.
- ¹⁰⁰ F. Kipping, J. Sands, Organic Derivates of Silicon. Part XXV. Saturated and Unsaturated Silicohydrocarbons, Si_4Ph_8 , *J. Chem. Soc.*, **1921**, *119*, 830-847.
- ¹⁰¹ A. W. Jarvie, H. J. Winkler, D. J. Peterson, H. Gilman, Preparation and Characterization of Octaphenylcyclotetrasilane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 1921-1924.
- ¹⁰² D. W. Lee, Y. W. Park, J. S. Han, B. R. Yoo, Dephenylation of Decaphenylcyclopentasilane with HCl Catalyzed by Aluminium Chloride: Facile Synthetic Route to Cyclopentasilane, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **2009**, *30*, 2443-2445.
- ¹⁰³ T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, Solution-processed silicon films and transistors, *Nature*, **2006**, *440*, 783-786.
- ¹⁰⁴ E. Hengge, G. Bauer, Cyclopentasilan, das erste unsubstituierte cyclische Siliciumhydrid, *Angew. Chem.*, **1973**, *7*, 304-305.
- ¹⁰⁵ E. Hengge, G. Bauer, Darstellung und Eigenschaften von Cyclopentasilan, *Monatshefte der Chemie*, **1975**, *106*, 503-512.

- ¹⁰⁶ M. Berger, M. Bolte, N. Auner, Hexabromo- and hexaiododisilane, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2014**, submitted.
- ¹⁰⁷ H. Gilman, C. L. Smith, Tris(trimethylsilyl)silyllithium, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 91-101.
- ¹⁰⁸ C. Marschner, A New and Easy Route to Polysilylpotassium Compounds, *Eur.J. Inorg. Chem.*, **1998**, *2*, 221-226.
- ¹⁰⁹ A. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., de Gruyter, 2007, 984-985.
- ¹¹⁰ T. Pinnavaia, L. Matienzo, The facile cleavage of methyl groups from tetramethylsilane by antimony(V) chloride, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, *33*, 3982-3984.
- ¹¹¹ F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér, Die Bildung von Alkalimetallsilanylen, $\text{MSi}_n\text{H}_{2n+1}$ (M=Na,K), -eine neue Methode zu Knüpfung von Silicium-Silicium- Bindungen ausgehend von SiH_4 und Natrium und Kalium, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1991**, *606*, 7-16.
- ¹¹² F. Fehér, M. Krancher, Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums, Darstellung und Eigenschaften und ^{29}Si -NMR-Spektren von höheren Kaliumsilanylen $\text{KSi}_n\text{H}_{2n+1}$, *Z. Naturforsch.*, **1985**, *40b*, 1301-1305.
- ¹¹³ T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, Über dehydrierende Aufbaureaktionen zu silysubstituierten Alkalimetallgermaniden, -stanniden und -phosphiden; Molekülstruktur von Neopentasilan, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 2111-2115.
- ¹¹⁴ D. J. Wolstenholme, P. D. Prince, G. S. McGrady, M. J. Landry, J. W. Steed, Structure and Bonding of KSiH_3 and its 18-Crown-6 Derivates: Unusual Ambidentate Behaviour of the SiH_3^- Anion, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11222-11227.
- ¹¹⁵ H. Stueger, T. Mitterfellner, R. Fischer, C. Walkner, M. Patz, S. Wieber, Selective Synthesis and Derivatization of Alkali Metal Silanides $\text{MSi}(\text{SiH}_3)_3$, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7662-7664.
- ¹¹⁶ K. Baert, J. Symons, W. Vandervorst, J. Vanhellefont, M. Caymax, J. Poortmans, J. Nijs, R. Mertens, Very Low Temperature (250 °C) Epitaxial Growth of Silicon by Glow Discharge of Silane, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 1922-1924.
- ¹¹⁷ P. Rai-Choudhury, E. I. Salkovitz, Doping of Epitaxial Silicon: Effect of Dopant Partial Pressure, *J. Cryst. Growth*, **1970**, *7*, 361-367.
- ¹¹⁸ M. Bauer, C. Ritter, P. A. Crozier, J. Ren, J. Menendez, G. Wolf, J. Kouvetakis, Synthesis of Ternary SiGeSn Semiconductors on $\text{Si}(100)$ via $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ buffer Layers, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 2163-2165.

- ¹¹⁹ D. W. Jenkins, J. D. Dow, Electronic Properties of Metastable $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ Alloys, *Phys. Rev. B*, **1987**, 36, 7994-8000.
- ¹²⁰ K. A. Mäder, A. Baldereschi, H. Känel, Band Structure and Instability of $\text{Ge}(1-x)\text{Sn}(x)$ Alloys, *Solid State. Commun*, **1989**, 69, 1123-1126.
- ¹²¹ E. Amberger, E. Mühlhofer, Reaktionen der Hydrylanionen II. Reaktionen des Silylanions SiH_3^- und Germylanions GeH_3^- mit Monohalogenorganylverbindungen der 4. Hauptgruppe, *J. Organomet Chem.*, **1968**, 12, 55-62.
- ¹²² U. Englich, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, T. Schollmeier, F. Uhlig, Synthesis and Reactivity of Stannyloligosilanes IV [1]. From Hydrido Substituted Stannasilanes Towards Stannasiloxanes, *Monatshefte Für Chem.*, **2002**, 133, 931-943.
- ¹²³ S. P. Mallela, R. A. Geanangel, Preparation and Characterization of Tris(trimethylsilyl)silyl-Derivatives of Tin. X-ray Crystal Structures of $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]_2$, *Inorg Chem.*, **1990**, 29, 3525-3528.
- ¹²⁴ E. Samuel, J. Harrod, Synthesis and Characterization of a Novel Bis(cyclopentadienyl)titanium Hydride Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1859-1860.
- ¹²⁵ C. Aitken, J. Harrod, E. Samuel, Identification of Some Intermediates in the Titanocene-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Primary Organosilanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4059-4066.
- ¹²⁶ J. F. Harrod, Catalysis of reactions of Si-H by titanocene and its derivatives, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 206, 493-531.
- ¹²⁷ C. Aitken, J. Harrod, E. Samuel, Polymerization of primary silanes to linear polysilanes catalysed by titanocene derivatives, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 279, C11-C13.
- ¹²⁸ H-G. Woo, T. D. Tilley, Dehydrogenative Polymerization of Silanes to Polysilanes by Zirconocene and Hafnocene Catalysts A New Polymerization Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8043-8044.
- ¹²⁹ C. Aitken, J. Barry, F. Gauvin, J. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, A Survey of Catalytic Activity of η^5 -Cyclopentadienyl Complexes of Groups 4-6 and Uranium and Thorium for the Dehydrocoupling of Phenylsilane, *Organometallics*, **1989**, 7, 1732-1736.
- ¹³⁰ C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, A Kinetic and Mechanistic Study of the Thermolysis of Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dimethyltitanium (IV), *Organometallics*, **1982**, 1, 1629-1643.

- ¹³¹ E. Hengge, M. Weinberger, Mechanistische Aspekte zur Übergangsmetall-katalysierten dehydrierenden Polymerisation von Disilanen und höheren Silanen, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *443*, 167-173.
- ¹³² Y. Mu, C. Aitken, J. Harrod, E. Samuel, Reactions of Silanes with bis(cyclopentadienyl)dialkylzirconium complexes, *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 264-276.
- ¹³³ T. D. Tilley, The Coordination Polymerization of Silanes to Polysilanes by a “ σ -Bond Metathesis” Mechanism. Implications for Linear Chain Growth, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 22-29.
- ¹³⁴ B. Kämpken, Darstellung von Neopentachlor- und -hydrosilan sowie deren Polymerisationsreaktionen, *Diplomarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main*, **2010**.
- ¹³⁵ T. Porsch, Quantenchemische Untersuchungen zu Mechanismen der Ti-vermittelten dehydrogenierenden Polymerisation von Silanen, *Masterarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main*, **2010**.
- ¹³⁶ T. Abu-Husein, Optimierung eines Titanocen-Katalysators für die dehydrogenierende Silan-Kupplung, *Diplomarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main*, **2012**.
- ¹³⁷ J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. Deboer, A. Meetsma, J. H. Teuben, Formation of a Novel η^3 - η^4 -1,2,3-Trimethyl-4,5-dimethylenecyclopentenyl Ligand by Hydrogen Abstraction from Permethylcyclopentadienyl Group in Permethyltitanocene Carbonyl and Related Systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7758-7759.
- ¹³⁸ F. Philippart, M. Arlt, S. Gotzen, S.-J. Tenne, M. Bocola, H.-H. Chen, L. Zhu, U. Schwaneberg, J. Okuda, A Hybrid Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyst Based on an Engineered Variant of the β -Barrel Protein FhuA, *Chemistry- Eur. J.*, **2013**, *19*, 13865-13871.
- ¹³⁹ B. Kämpken, V. Wulf, N. Auner, M. Winhold, M. Huth, D. Rhinow, A. Terfort, Directed deposition of silicon nanowires using neopentasilane as precursor and gold as catalyst, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2012**, *3*, 535-545.
- ¹⁴⁰ B. Kämpken, M. Heinrich, T. Vavaleskou, N. Auner, A. Terfort, Facile preparation of catalytically active, microstructured gold patterns on quartz and silicon substrates, *Appl Surf. Sci.*, **2014**, *307*, 197-201.
- ¹⁴¹ M. Winhold, C. H. Schwalb, F. Porrati, R. Sachser, A. S. Frangakis, B. Kämpken, A. Terfort, N. Auner M. Huth, Binary Pt-Si Nanostructures Prepared by Focused Electron-Beam-Induced Deposition, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 9675-9681.

- ¹⁴² F. Porrati, B. Kämpken, A. Terfort, M. Huth, Fabrication and electrical transport properties of binary Co-Si nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition, *J. Appl. Phys.*, **2013**, *113*, 053707-1-053707-4.
- ¹⁴³ C.-H. Wang, W.-Y. Shen, P.-S. Sheng, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu, Deposition of Mesoporous Silicon Carbide Thin Films from (Me₃Si)₄Sn: Tin Nanoparticles as in Situ Generated Templates, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5250-5255.
- ¹⁴⁴ I. S. M. Saiful, Y. Ohba, K. Mochida, S. Yamauchi, Chemically induced dynamic electron polarized studies on photolysis of hexaphenyldisilane, -digermane and -distannane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 1011-1014.
- ¹⁴⁵ L. J. Chen, Metal silicides: An integral part of microelectronics, *Jom*, **2005**, *57*, 24-30.
- ¹⁴⁶ G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, Synthese und Struktur von Lithium-tris(trimethylsilyl)-silanid·1,5 DME, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1985**, *530*, 29-42.
- ¹⁴⁷ F. Féher, R. Freund, Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums, XXIV (1) Darstellung und Kernresonanzspektroskopische Untersuchung höherer Silylanionen; Darstellung neuer Phenyl- und Alkylsilane, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, *10*, 561-568.
- ¹⁴⁸ A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, 2007, 938.
- ¹⁴⁹ A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007, 1281.
- ¹⁵⁰ C. D. Brain, G. M. Whitesides, Molecular-Level Control over Surface Order in Self-assembled Monolayer Films of Thiols on Gold, *Science*, **1989**, *240*, 62-63.
- ¹⁵¹ M. I. Béthencourt, L. Srisombat, P. Chinwangso, T. R. Lee, SAMs on Gold Derived from the Direct Adsorption of Alkanethioacetates are Inferior to Those Derived from the Direct Adsorption of Alkanethiols, *Langmuir*, **2009**, *3*, 1265-1271.
- ¹⁵² C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1805-1834.
- ¹⁵³ A. R. Morrill, D. T. Duong, S. J. Lee, M. M. Moskovits, Imaging 3-aminopropyltriethoxysilane self-assembled monolayers on nanostructured titania and tin (IV) oxide nanowires using colloidal silver nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *473*, 116-119.
- ¹⁵⁴ H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, External Reflection Infrared Spectroscopy of Anisotropic Adsorbate Layers on Dielectric Substrates, *Appl. Spectr.*, **1997**, *51*, 209-217.

- ¹⁵⁵ P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers on *n*-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7152-7167.
- ¹⁵⁶ S. Gómez-Ruiz, G. N. Kaluderovic, Z. Zizak, I. Besu, Z. D. Juranic, S. Prashar, M. Fajardo, Anticancer drugs based on alkenyl and boryl substituted titanocene complexes, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1981-1987.
- ¹⁵⁷ J. Payack, D. Hughes, D. Cai, I. Cottrell, T. Verhoeven, Dimethyltitanocene [Titanium bis(η^5 -2,4-cyclopentadien-yl)dimethyl], *Organic. Syn.*, **2004**, *79*, 19-22.
- ¹⁵⁸ P. Thebault, E. T. de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, F. Guittard, S. G ribaldi, Preparation and antimicrobial behaviour of quarternary ammonium thiol derivates able to be grafted on metal surfaces, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 717-724.
- ¹⁵⁹ F. Gonz lez de Rivera, I. Angurell, O. Rossell, M. Seco, J. Llorca, Organometallic surface functionalization of gold nanoparticles, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *715*, 13-18.
- ¹⁶⁰ G. J. Erskine, D. A. Wilson, J. D. McCowan, The thermal decomposition of dicyclopentadienyldimethyltitanium(IV), *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *114*, 119-125.
- ¹⁶¹ J. C. Sierra, D. H erl nder, M. Hill, G. Kehr, G. Erker, R. Fr hlich, Formation of Dinuclear Titanium and Zirkonium Complexes by Olefin Metathesis- Catalytic Preparation of Organometallic Catalyst Systems, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3618-3622.
- ¹⁶² L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, Platinum Catalyst Used in the Silicones Industry, *Plat. Met. Rev.*, **1997**, *2*, 66-75.
- ¹⁶³ F. Klockmann, Synthese von immobilisierbaren Derivaten des Titanocens, *Bachelorarbeit, Goethe Universit t, Frankfurt am Main*, **2012**, 14.
- ¹⁶⁴ M. D. Walter, C. D. Sofield, R. A. Anderson, Preparation and Reactions of Base-Free Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titanium, Cp'₂Ti, and Related Compounds, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2959-2970.
- ¹⁶⁵ Y. Wang, M. Liebermann, Growth of ultrasmooth octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on SiO₂, *Langmuir*, **2003**, *19*, 1159-1167.
- ¹⁶⁶ T. Weber, M. Bechthold, T. Winkler, J. Dauselt, A. Terfort, Direct grafting of anti-fouling polyglycerol layers to steel and other technically relevant materials, *Colloids Surf., B*, **2013**, *111*, 360-366.

- ¹⁶⁷ J. Stettner, P. Frank, T. Griesser, G. Trimmel, R. Schennach, E. Gill, A. Winkler, A Study of the Formation and Thermal Stability of 11-MUA SAMs on Au(111)/Mica and Polycrystalline Gold Foils, *Langmuir*, **2009**, *25*, 1427-1433.
- ¹⁶⁸ J. Grimmer, Unsymmetrische immobilisierbare Titanocene, *Bachelorarbeit, Goethe Universität, Frankfurt am Main*, **2012**, 36.
- ¹⁶⁹ J. Dauselt, J. Zhao, M. Kind, R. Binder, A. Bashir, A. Terfort, M. Zharnikov, Compensation of the Odd-Even Effects in Aliphatic Self-Assembled Monolayers by Nonsymmetric Attachment of the Aromatic Part, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 2841-2854.
- ¹⁷⁰ E. Briand, M. Salmain, C. Compère, C.-M. Pradir, Immobilization of Protein A on SAMs for the elaboration of immunosensors, *Colloids Surf. B*, **2006**, *53*, 215-224.
- ¹⁷¹ K. Rajalingam, L. Hallmann, T. Strunskus, A. Bashir, C. Wöll, F. Tuzek, Self-assembled monolayers of benzylmercaptan and *para*-cyanobenzylmercaptan on gold: surface infrared spectroscopic characterization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 4390-4399.
- ¹⁷² W. Oppolzer, S. Mirza, 81. Stereospecific, R_2AlCl -Promoted Intramolecular Ene Reaction of a 1,6-Dienoate: Evidence for a concerted Mechanism, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 730-738.
- ¹⁷³ R. G. Jones, H. Gilman, Methods of Preparation of Organometallic Compounds, *Chem. Rev.*, **1954**, *54*, 835-890.
- ¹⁷⁴ A. C. Cope, The Preparation of Dialkylmagnesium Compounds from Grignard Reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *57*, 2238-2240.
- ¹⁷⁵ G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherdan, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176-2179.
- ¹⁷⁶ G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Jancke, E. Lippmaa, M. Mägi, Zur Interpretation ²⁹Si-NMR-chemischer Verschiebung, *Org. Magn. Reson.*, **1973**, *5*, 561-567.

7. Eigene Anteile an Veröffentlichungen in Fachjournalen

I *Directed deposition of Silicon nanowires using neopentasilane as precursor and gold as catalyst*

B. Kämpken, V. Wulf, N. Auner, M. Winhold, M. Huth, D. Rhinow, A. Terfort,
Beilstein J. Nanotechnol **2012**, 3, 535–545

- i) Präparative Darstellung von Neopentasilan
- ii) Entwerfen des CVD-Reaktors
- iii) Parameterbestimmung für optimale Abscheidungsbedingungen
- iv) Alle Abscheidungsexperimente
- v) EDX-Auswertung der Nanodrähte
- vi) REM-Auswertung der Nanodrähte
- vii) Optimierung des gesputterten Katalysators
- viii) Oberflächenimmobilisierung der Nanopartikel
- ix) Anwendung des Liquid Bright Gold Katalysators

II *Facile Preparation of Catalytically Active Microstructured Gold Patterns on Quartz and Silicon Substrates*

B. Kämpken, M. Heinrich, T. Vavaleskou, N. Auner, A. Terfort
Appl. Surf. Sci **2014**, Accepted

- i) Entwerfen der Belichtungsapparatur
- ii) Optimierung des Goldpräkursors
- iii) Erstellen des Protokolls zur Schaffung mikrometergroßer Goldstrukturen
- iv) Lichtmikroskopische Aufnahmen der Strukturen
- v) REM-Auswertung der Strukturen
- vi) AFM-Auswertung der Strukturen
- vii) Synthese von Neopentasilan
- viii) Katalytische Anwendung von Goldstrukturen

III *Binary Pt-Si Nanostructures Prepared by Focused Electron-Beam-Induced Deposition*

M. Winhold, C. Schwalb, F. Porrati, R. Sachser, A. Frangakis, B. Kämpken, A. Terfort, N. Auner, M. Huth
ACS Nano **2011**, 5, 9675–9681

- i) Synthese von Dodecachlorneopentasilan
- ii) Synthese von Neopentasilan
- iii) NMR-spektroskopische Charakterisierungen aller Moleküle
- iv) Entwicklung des Aufreinigungsprozesses für Neopentasilan
- v) Optimierung der Lagerungsbedingung für Neopentasilan

IV *Fabrication and electrical transport properties of binary Co-Si nanostructures prepared by focused electron-beam-induced deposition*

F. Porrati, B. Kämpken, A. Terfort, M. Huth
J. Appl. Phys **2013**, 113, 053707-1–053707-4

- i) Synthese von Dodecachlorneopentasilan
- ii) Synthese von Neopentasilan
- iii) NMR-spektroskopische Charakterisierungen aller Moleküle

8. Veröffentlichungen

Directed deposition of silicon nanowires using neopentasilane as precursor and gold as catalyst

Britta Kämpken¹, Verena Wulf¹, Norbert Auner¹, Marcel Winhold²,
Michael Huth², Daniel Rhinow³ and Andreas Terfort^{*1}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Institute of Inorganic Chemistry, University of Frankfurt,
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany,
²Institute of Physics, University of Frankfurt, Max-von-Laue-Straße 1,
60438 Frankfurt am Main, Germany and ³Department of Structural
Biology, Max Planck Institute of Biophysics, Max-von-Laue-Straße 3,
60438 Frankfurt am Main, Germany

Email:

Andreas Terfort^{*} - aterfort@chemie.uni-frankfurt.de

* Corresponding author

Keywords:

chemical vapor deposition; gold; nanoparticle; patterning;
radiation-induced nanostructures; vapor-liquid-solid mechanism

Beilstein J. Nanotechnol. **2012**, *3*, 535–545.

doi:10.3762/bjnano.3.62

Received: 30 April 2012

Accepted: 11 July 2012

Published: 25 July 2012

This article is part of the Thematic Series "Radiation-induced nanostructures: Formation processes and applications".

Associate Editor: J. J. Schneider

© 2012 Kämpken et al; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Abstract

In this work the applicability of neopentasilane ($\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$) as a precursor for the formation of silicon nanowires by using gold nanoparticles as a catalyst has been explored. The growth proceeds via the formation of liquid gold/silicon alloy droplets, which excrete the silicon nanowires upon continued decomposition of the precursor. This mechanism determines the diameter of the Si nanowires. Different sources for the gold nanoparticles have been tested: the spontaneous dewetting of gold films, thermally annealed gold films, deposition of preformed gold nanoparticles, and the use of "liquid bright gold", a material historically used for the gilding of porcelain and glass. The latter does not only form gold nanoparticles when deposited as a thin film and thermally annealed, but can also be patterned by using UV irradiation, providing access to laterally structured layers of silicon nanowires.

Introduction

One of the goals of nanoscience is the development of new materials. Nanowires offer unique insights into low-dimensional physics [1] and could play an important role as building blocks for nanosized devices [2]. Especially semiconducting nanowires can be usefully applied in the fields of biosensors [3] and chemical sensors [4], nanoelectronics [5], photonics [6] and photovoltaics [7]. In this context, it is important to be able to control parameters such as the diameter and length of the nanowires, as

well as their localization [8]. Various techniques have been used in order to produce nanosized wires (NW) of silicon including thermal evaporation [9], molecular beam epitaxy [10], laser ablation [11], chemical vapor deposition (CVD) [12] and CVD in combination with the vapor-liquid-solid (VLS) method [13]. In the VLS mechanism, small solid metal particles catalyze the decomposition of the vaporous silicon precursor, forming a liquid Si-metal alloy. As more of the precursor is added to the

system, crystalline silicon NWs are excreted from the alloy due to oversaturation. One effect of this mechanism is that the diameter of the NW is directly correlated to the particle size of the catalytic metal [14].

The most frequently used catalytic metal is gold [15] although other metals are known to catalyze the growth of silicon NWs as well [16-18]. If gold is used as a catalyst, e.g., by deposition of Au nanoparticles on the substrate, the VLS-growth process is reported to start above the eutectic point of the silicon–gold alloy at 363 °C. However, the best results are achieved at temperatures of 450 °C or higher [19]. Typical deposition methods for the metal include sputtering [20], or its adsorption in the form of nanoclusters [21] or nanoparticles [22]. The sputtering process requires no further treatment of the substrate before the VLS process. In contrast to this, organic molecules typically participate in the adsorption process of nanoparticles. Firstly, the nanoparticles themselves are almost always coated with a stabilizer to prevent agglomeration [23]. Secondly, the deposition process of nanoparticles often requires other reagents, e.g., for micelle nanolithography or chemisorption at surface-attached organic monolayers [24,25]. These organic additives (stabilizer/monolayer) might disturb the growth process of the silicon NWs and lead to contaminations, thus they need to be removed after the adsorption step in order to permit the undisturbed growth of silicon NWs. Depending on the nature of the stabilizer as well as the monolayer, positive results have been reported by simple thermolysis [26] or treatment of the substrates with either hydrogen or oxygen plasma [27]. An alternative way to prepare nanoparticles on surfaces was reported by He et al. [28]. They achieved the formation of gold nanoparticles on oxidic substrates by annealing of sputtered gold films. Variation of the thickness of the sputtered layer results in nanoparticles with a variety of sizes. Since the method is also applicable to other metals [29], it could prove to be a versatile way to create well-defined silicon NWs on metal-sputtered surfaces.

For the formation of silicon NWs by the CVD–VLS process, mainly monosilanes such as silane (SiH_4) or tetrachlorosilane (SiCl_4) have been used as starting materials due to their low cost and commercial accessibility [30-32]. Of these, silane bears the significant disadvantage of being a highly pyrophoric material, which upon contact with air immediately explodes, thus posing severe danger in the manufacturing process [33,34]. Tetrachlorosilane on the other hand is much safer but requires a reducing agent, such as hydrogen, for the formation of elemental silicon [35]. It also bears the possibility of contaminating the deposited silicon with chlorine atoms, which will significantly change the conduction behavior of the Si NWs. Different precursors such as octachlorotrisilane [36] and dis-

ilane [37] have similar properties to their monomeric analogues, although both of these precursors are reported to have an exceptionally high growth rate compared to their analogous monosilanes. This is due to the fact that the dissociation energy of the Si–Si bond is relatively small and can be supplied by thermal activation [38,39].

We herein report the first usage of neopentasilane ($\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$, NPS) as a precursor for the growth of silicon NWs. NPS has a much higher silicon content (92 mass %) than most other silicon precursors. It contains four Si–Si bonds, so high growth rates can be expected [40]. Additionally the molecule contains no chlorine or other potentially contaminating atoms. At room temperature it is a liquid with a reasonable vapor pressure of 20 mbar [41]. In this work, we compare the growth of silicon NWs from NPS using three kinds of gold catalysts: Firstly, sputtered gold films without and with annealing, and secondly, preformed gold nanoparticles chemisorbed wet-chemically onto suitable substrates. Additionally, an unusual gold precursor, “liquid bright gold”, is spin coated onto a substrate and activated by an annealing step. We demonstrate how the different nature of the gold catalyst as well as the deposition temperature (375 versus 650 °C) changes the outcome of the growth. In addition, we will demonstrate that the “liquid bright gold” can be patterned by irradiation with UV light, which in turn results in localized deposition of the silicon NWs.

Results and Discussion

Sputtered gold films as catalyst

The first series of experiments was performed with Si[111] and borosilicate glass substrates. Borosilicate glass was used in this case to prove that the silicon in the grown nanowires originated from the precursor and not from the substrate. A uniform, thin layer of gold was sputtered onto the substrates with a sputtering time of one minute, corresponding to a thickness of about 10 nm. After transfer of these substrates into a tube reactor, NPS was carried into the reactor by a stream of argon.

At a reaction temperature of 375 °C silicon NWs formed within a typical reaction time of 1 h. SEM images of the NWs show a thickness of 1 μm and varying length of up to several 100 μm (Figure 1, left and center).

The NWs do not grow evenly but are buckled in multiple directions, which presumably indicates that the catalytically active gold nanoparticles are of irregular shape and thus excrete the silicon nanowires in different directions. Nevertheless, several single NWs growing in a straight fashion over several hundreds of micrometers on the surface of the NW layer could be observed. The surfaces of the formed NWs are covered with smaller structures indicating that the NWs may still contain

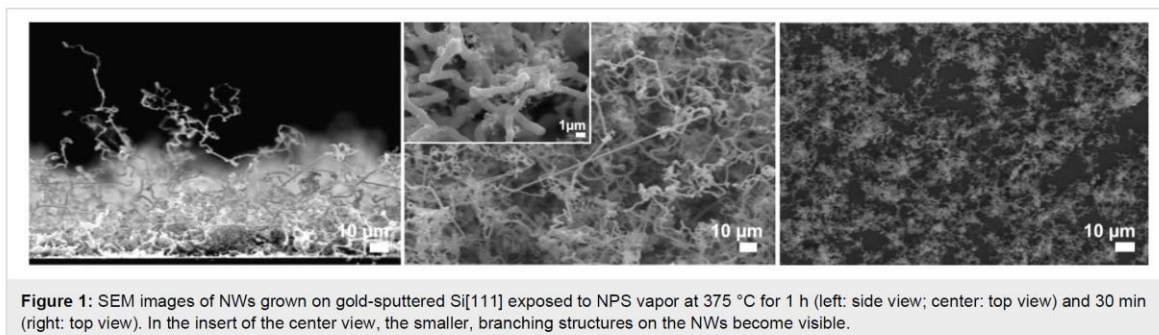


Figure 1: SEM images of NWs grown on gold-sputtered Si[111] exposed to NPS vapor at 375 °C for 1 h (left: side view; center: top view) and 30 min (right: top view). In the insert of the center view, the smaller, branching structures on the NWs become visible.

gold atoms, which catalyze the “branching” (Figure 1, insert in center image). Shortening the reaction time to 30 min resulted in a loosely packed layer of shorter NWs (Figure 1, right). Backscattered-electron images and EDX mapping of the NWs show that their bases as well as their bodies basically consist of pure silicon, whereas their tips are enriched with gold (Figure 2). These findings support the suggested VLS mechanism.

To learn about the structure of the NWs, additional analysis by TEM was carried out. The TEM measurements confirm the buckled structure as well as the branched surface of the NWs

(Figure 3, center). The HRTEM measurements show that the NWs are crystalline. The lattice constant of 3.2 Å, which can be seen in the fast Fourier transformed (FFT) image and the selected-area electron diffraction (SAED) pattern, as well as the hexagonal pattern visible in the latter indicate the presence of the cubic Si lattice.

The influence of the gas flow on the nanowire deposition was investigated by varying it between 0.1 and 1.0 L/min. In all cases NW growth was observed. At the lower flow limit, the length and diameter of the individual NWs resembled those of the NWs in the previously mentioned experiments; however,

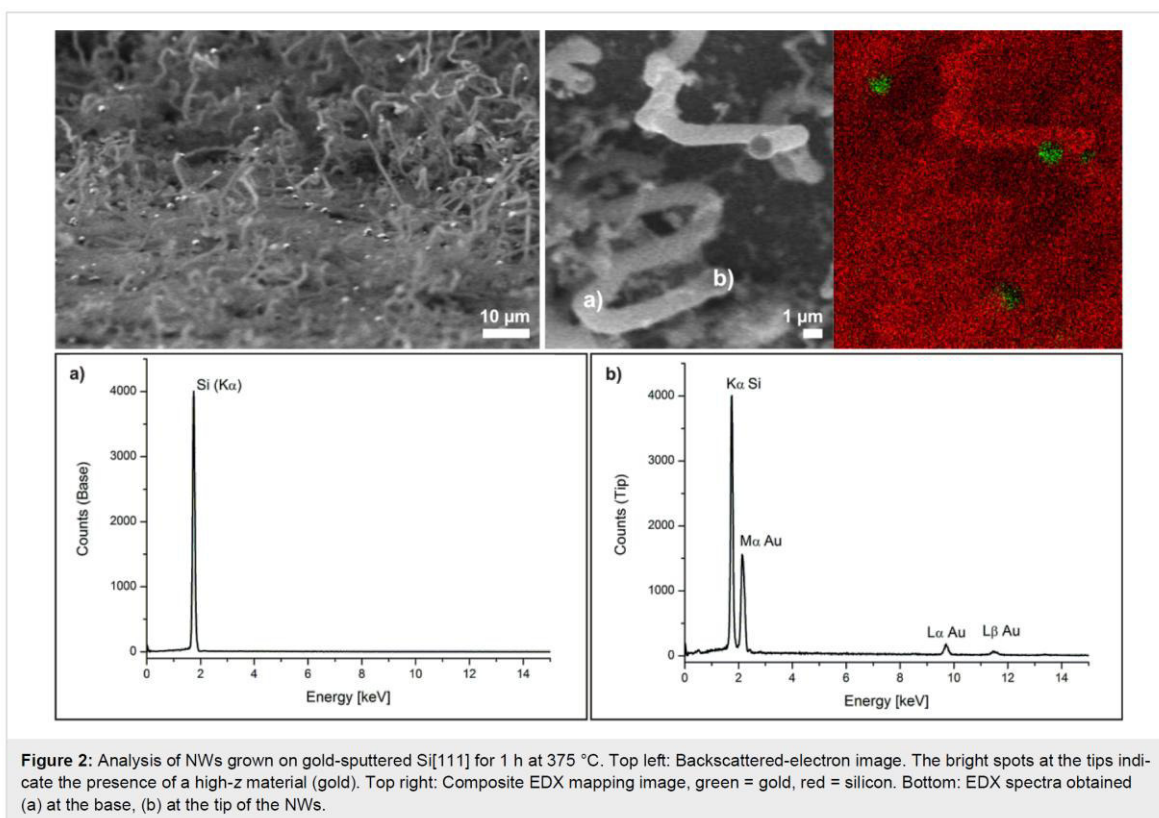


Figure 2: Analysis of NWs grown on gold-sputtered Si[111] for 1 h at 375 °C. Top left: Backscattered-electron image. The bright spots at the tips indicate the presence of a high-z material (gold). Top right: Composite EDX mapping image, green = gold, red = silicon. Bottom: EDX spectra obtained (a) at the base, (b) at the tip of the NWs.

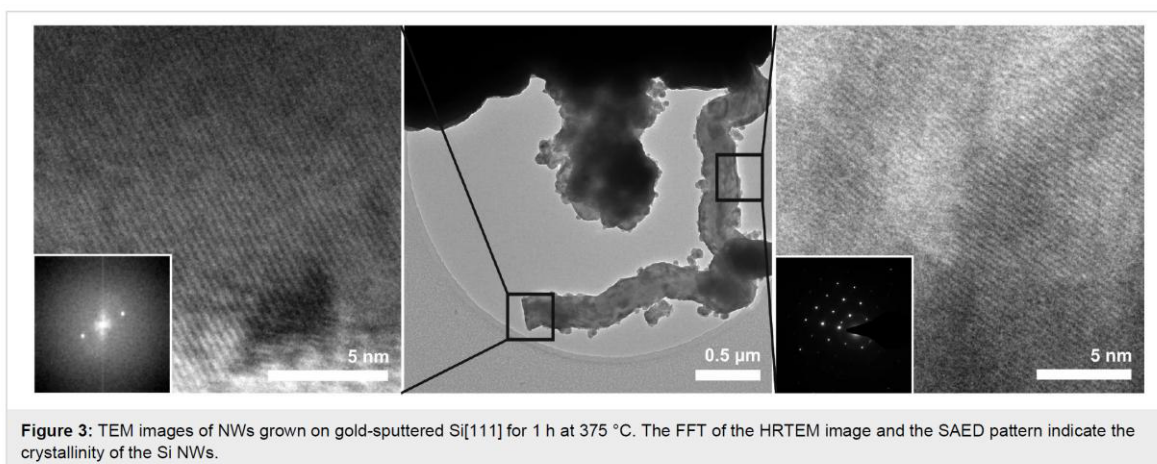


Figure 3: TEM images of NWs grown on gold-sputtered Si[111] for 1 h at 375 °C. The FFT of the HRTEM image and the SAED pattern indicate the crystallinity of the Si NWs.

the substrate was not completely covered with NWs but rather showed only sparsely distributed, small NW islands. These results were similar to the ones obtained with a shortened reaction time and can in both cases be explained by the relatively small amount of precursor being carried into the system. At the upper limit of the gas flow, the NWs grew efficiently, covering most of the substrate. Nevertheless, a large amount of precursor seemed to pass through the system without the formation of Si, since at the exit valve, a white insoluble material formed in copious amounts. On account of these results, all other experiments were carried out with an argon flow that lay well between 1.0 and 0.1 L/min.

The reaction was repeated at 650 °C, but otherwise under the same conditions. SEM measurements of the formed NWs showed similarly shaped growth patterns as for the NWs formed at 375 °C (Figure 4). However, with diameters of about 650 nm, the NWs were slightly thinner than in the previous experiments. One possible reason for this could be that at

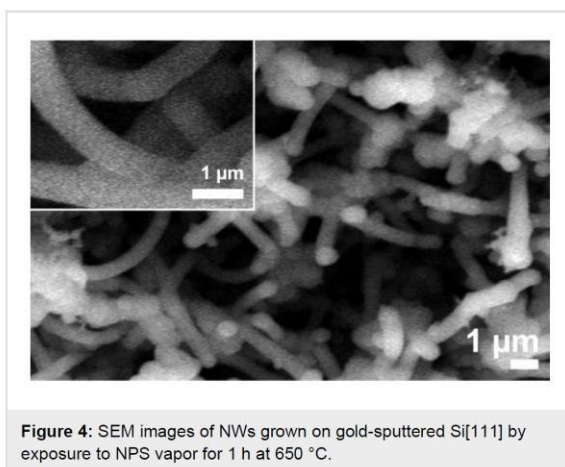


Figure 4: SEM images of NWs grown on gold-sputtered Si[111] by exposure to NPS vapor for 1 h at 650 °C.

temperatures as high as 650 °C the sputtered gold layer disrupts to form smaller particles, enhancing the NW growth. Raising of the reaction temperature to as high as 900 °C resulted in the deposition of amorphous silicon throughout the reactor.

Sputtering and in situ formation of nanoparticles by dewetting

To produce more uniform layers of low diameter NWs, the sputtered Au layers were transformed into nanoparticles before the Si deposition. The amount of gold on the substrate surface was controlled by varying the sputtering time to obtain differently sized gold nanoparticles. Sputtering times were 30 s (sample 1), 1 min (sample 2) and 2 min (sample 3). By means of AFM measurements, we determined the deposition rate to be about 10 nm/min.

Upon heating these films to 375 °C no obvious changes occurred, while at 650 °C nanostructures formed within 1 h as a result of a dewetting process [28]. As visible in the SEM images (Figure 5), the size and shape of the nanostructures formed on the three kinds of samples varied considerably. While on samples 1 and 2 separate nanoparticles with diameters of 30–100 nm (sample 1) and 170–300 nm (sample 2) were found, sample 3 rather showed a network of gold after annealing (Figure 5, right).

When these substrates were treated with NPS vapor for 1 h at 650 °C (treatment “a”), the resulting NWs on the three samples also differed in their shapes and diameters. On sample 1a, a dense layer of long NWs with diameters varying between 100 and 200 nm could be observed (Figure 6, left). Again, the NWs were buckled, as in the case of nonannealed Au layers. Additionally, bulkier structures and a few thicker NWs could be observed on the substrate surface. The NWs on sample 2a grew in a more straight fashion with a diameter of 600–700 nm

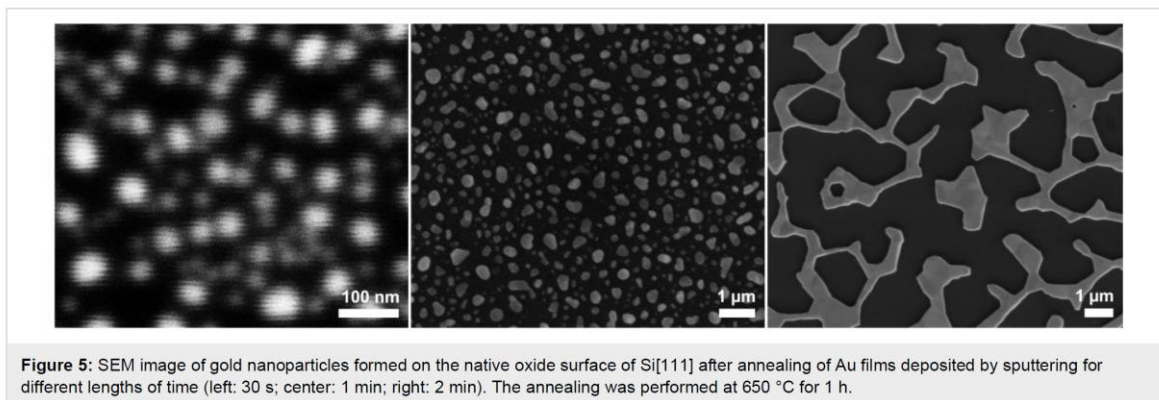


Figure 5: SEM image of gold nanoparticles formed on the native oxide surface of Si[111] after annealing of Au films deposited by sputtering for different lengths of time (left: 30 s; center: 1 min; right: 2 min). The annealing was performed at 650 °C for 1 h.

(Figure 6, center). In both cases the diameters of all NWs were more than twice the size of the nanoparticles. The NWs on sample 3a, on which no nanoparticles had been formed during the annealing step, were even bulkier than the ones on the other samples, with a diameter of around 800 nm or more (Figure 6, right). Remarkably, these NWs showed significant branching.

Since NW growth was achieved at temperatures as low as 375 °C on sputtered surfaces, the NW growth was repeated at

this temperature for 1 h (treatment "b") by using again gold films previously annealed at 650 °C for 1 h, as described above. SEM measurements showed the growth of NWs with a diameter of 60–100 nm on sample 1b (Figure 7, left). The NWs have a lot of kinks and are clustered together forming a dense layer on the substrate. On sample 2b, the NWs can be seen more clearly (Figure 7, center). Their buckled growth resembles the NW formation on nonannealed substrates, while their diameter is somewhat smaller, between 300 and 500 nm. On sample 3b, the

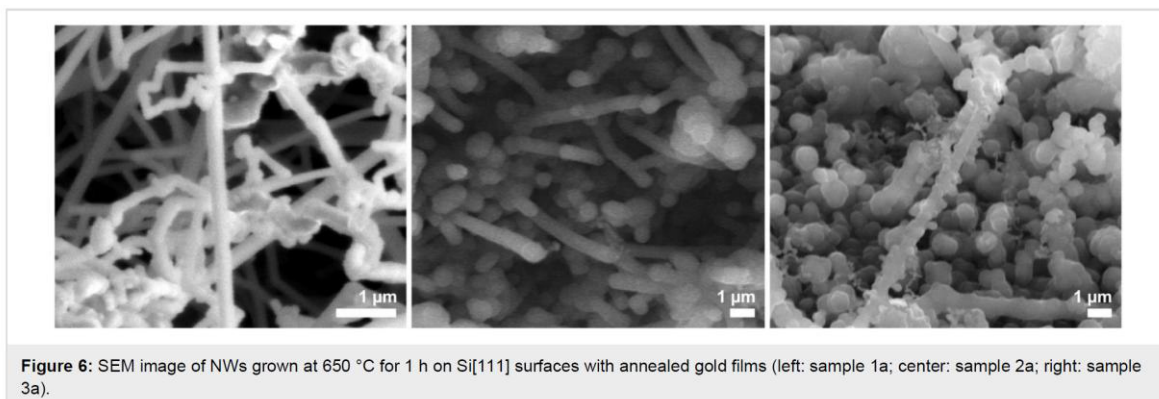


Figure 6: SEM image of NWs grown at 650 °C for 1 h on Si[111] surfaces with annealed gold films (left: sample 1a; center: sample 2a; right: sample 3a).

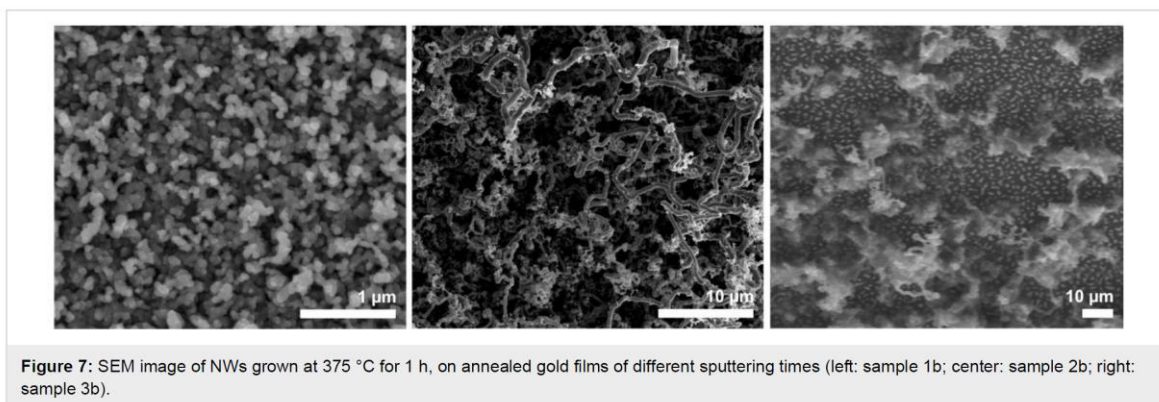


Figure 7: SEM image of NWs grown at 375 °C for 1 h, on annealed gold films of different sputtering times (left: sample 1b; center: sample 2b; right: sample 3b).

networked structure of the annealed gold layer is basically maintained. Structures with a size of several micrometers formed on the surface of the substrate. On top of those formations, agglomerated NWs with a diameter of 1 μm started to grow. In between these structures, the formation of particles with a size of around 500 nm could be observed. These particles contained silicon and a high amount of gold, as determined by EDX measurements. No NW growth could be observed from these particles (Figure 7, right). At both temperatures, the diameter of the NWs exceeded the diameters of the catalytically active nanoparticles. Nevertheless, when the growth was performed at 375 $^{\circ}\text{C}$, the diameter of the NWs was significantly smaller than the diameter of the NWs grown at 650 $^{\circ}\text{C}$ (Table 1).

We assume that the nanoparticles become larger by taking up the silicon atoms from the precursor, which results in thicker nanowires. At higher temperatures, the alloy can take up more silicon, resulting in even bigger nanoparticles, further increasing the diameter of the extruded NWs.

Deposition of preformed nanoparticles from solution

To decrease the diameter of the NWs, gold nanoparticles with a size of 60 nm were synthesized by following standard protocols [42] and deposited from solution onto Si[111] substrates. For this, the native oxide layer of the silicon wafers was modified by a monolayer of 3-aminopropyl-terminated siloxane [43], the amino groups of which are able to coordinate to the Au nanoparticles. The chemisorption of the nanoparticles proceeded by simple immersion into the respective solution and resulted in surfaces that were evenly, but not closely decorated by the nanoparticles (Figure 8). The average distance between two nanoparticles could be estimated to be about 1 μm .

Using these surfaces without further treatment, no NW growth was observed below 650 $^{\circ}\text{C}$. At this temperature, NWs with a diameter of less than 100 nm and a length of up to 10 μm formed on the silicon surface (Figure 9, left). We assumed that at this temperature, the organic stabilizers thermally decomposed, making the surface of the nanoparticles accessible for the

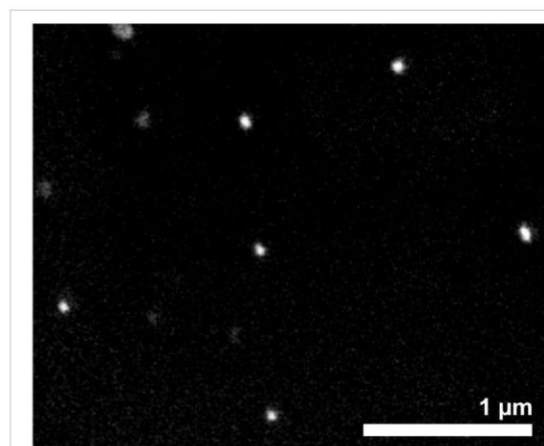


Figure 8: SEM image of the chemisorbed gold nanoparticles on the aminopropylated Si[111] surface.

precursor. To cross-check this hypothesis, we used an alternative, but established protocol [44], i.e., the removal of organic material by a treatment with H_2 plasma prior to NW deposition. Indeed, after this treatment, the formation of NWs with a diameter of 60 nm and a length of up to 10 μm could be observed already at reaction temperatures of 375 $^{\circ}\text{C}$ (Figure 9, right). Due to the relatively large distance between the nanoparticles, the NWs did not form a dense carpet on the substrate, as was the case with the sputtered substrates. The buckling of the NWs even when growing far apart demonstrates that the buckling does not arise from contact/steric hindrance within the more densely packed NW layers. While the images of the two different methods look quite similar at first sight, it should be mentioned that the pretreatment with H_2 plasma and the low temperature seems to avoid the formation of the silicon nanoparticles that can be found in between the NWs on the sample formed at 650 $^{\circ}\text{C}$.

Nanoparticles from “liquid bright gold” as precursor

One alternative method for the deposition of thin gold films to surfaces is the use of “liquid bright gold”, also called “porcelain gold” or “gold ink”. This material, which is formed by

Table 1: Size distribution of the NWs obtained at different temperatures, grown on sputtered gold films of different thickness that had been annealed at 650 $^{\circ}\text{C}$ before the NW formation.

sample	sputtering time	nanoparticles	NWs at 375 $^{\circ}\text{C}$	NWs at 650 $^{\circ}\text{C}$
1	30 sec	30–100 nm	60–100 nm	100–200 nm
2	1 min	170–300 nm	300–500 nm	600–700 nm
3	2 min	—	1000 nm	>800 nm

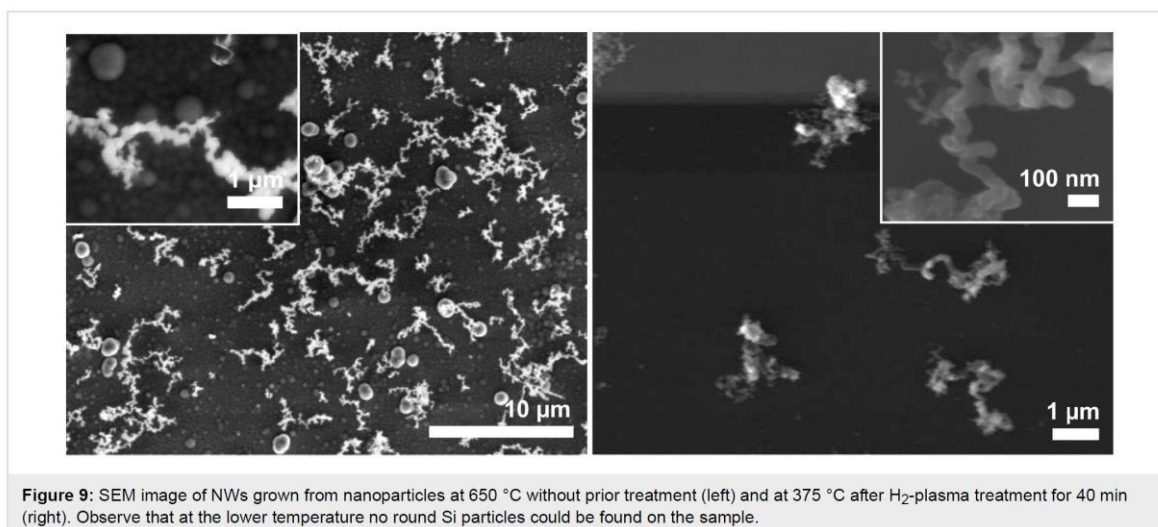


Figure 9: SEM image of NWs grown from nanoparticles at 650 °C without prior treatment (left) and at 375 °C after H₂-plasma treatment for 40 min (right). Observe that at the lower temperature no round Si particles could be found on the sample.

heating gold dust with sulfur and terpenes, was commonly used in the manufacturing and refinement process of porcelain [45]. When the tar-like material is painted onto ceramic surfaces, it can be converted to gold films by simple heating in air. Today it is typically applied by screen printing for the decoration of porcelain and glassware [46].

To obtain thin gold films, commercial Screen Printing Bright-gold 14603 (Surcotech) was diluted with dichloromethane and spin coated onto the native oxide layer of a Si[111] substrate. At 7000 rpm a dense coating was achieved in the form of a sticky film. Annealing of this film at 650 °C for 1 h in the presence of air resulted in dense but inhomogeneous gold particle coverage. Those particles partially resembled the nanoparticle assemblies obtained from the annealing of the sputtered gold films, although their size and shape distribution was much wider (Figure 10, right). Many disruptions as well as areas with more aggregated particles could be found on the substrate surface, which is presumably due to inhomogeneous drying/decomposi-

tion of the films during its thermolysis (Figure 10, left and center).

Again, NW growth was achieved by treatment with NPS at different deposition temperatures. At 375 °C NW growth could be observed, but the NWs were less densely packed than in the sputtered cases. In the background small particles could be found, which contained larger amounts of gold as shown by EDX measurements. The NWs were thin with many kinks, growing on the substrate in an insular mode (Figure 11, left). At 650 °C and a deposition time of 1 h the observed NWs seemed to grow in a straighter fashion with a length of several 100 µm and a diameter of around 150 nm. Additionally, smaller-scaled NWs growing in a buckled way could be observed on the substrate (Figure 11, right).

The polymeric nature of “liquid bright gold” offers opportunities for patterning and hence controlling the growth areas of the NWs. One well-established method for the patterned deposition

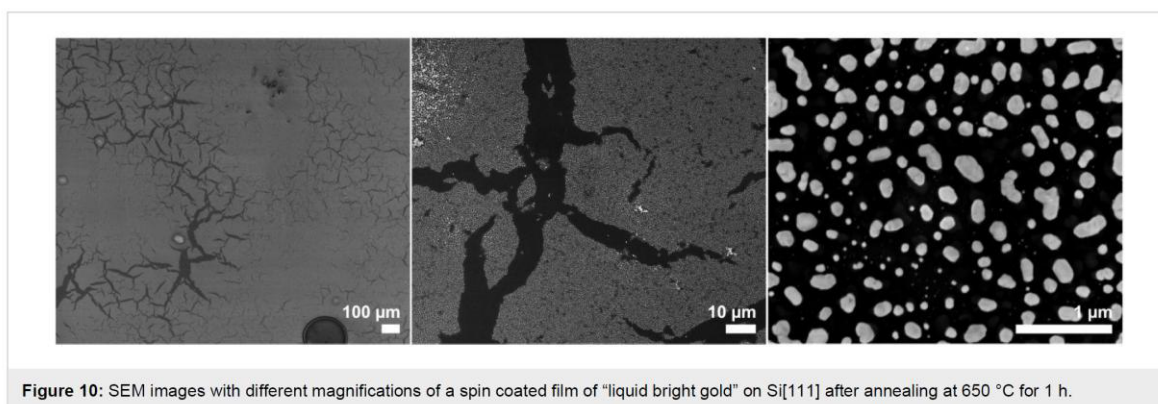


Figure 10: SEM images with different magnifications of a spin coated film of “liquid bright gold” on Si[111] after annealing at 650 °C for 1 h.

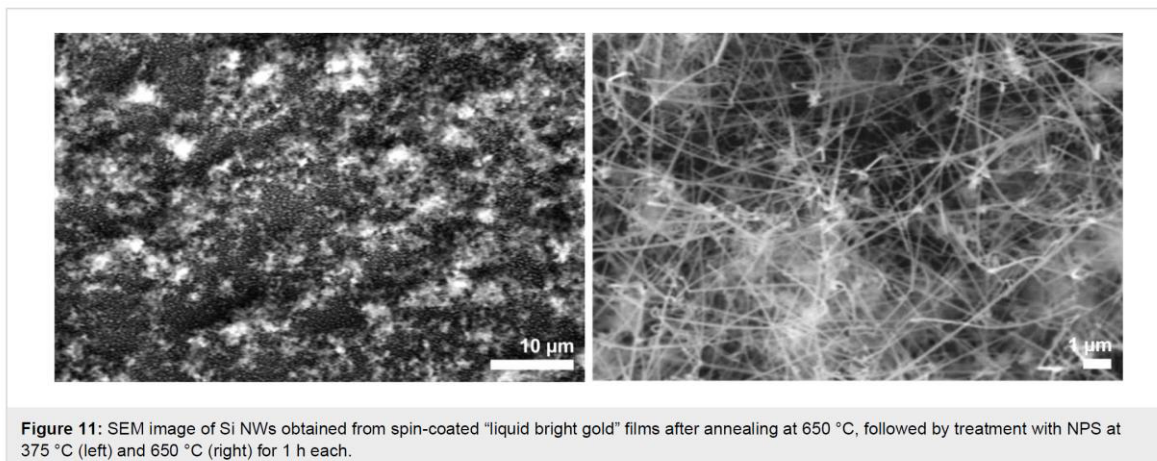


Figure 11: SEM image of Si NWs obtained from spin-coated “liquid bright gold” films after annealing at 650 °C, followed by treatment with NPS at 375 °C (left) and 650 °C (right) for 1 h each.

of polymer films is microcontact printing [47], which is generally considered advantageous since it is an “additive” method. In this particular case the need for dichloromethane or a similar solvent makes this process unsuitable due to the well-known swelling of the stamp material with these solvents [48]. We figured that the gold in these resins might be reducible to the elemental state by irradiation and devised, therefore, a scheme similar to the well-established photolithographic process, which by definition is a “subtractive” one. When a spin-coated layer of the “liquid bright gold” was illuminated with a mercury-vapor lamp through a mask consisting of a metal pattern on a planar quartz substrate, no visible changes took place in the polymer layer. Nevertheless, after washing with dichloromethane, the nonirradiated areas were dissolved, while the irradiated parts of the “liquid bright gold” persisted, reproducing the pattern of the mask (Figure 12, left). Obviously cross-linking occurs during the irradiation, decreasing the solubility of this material (negative photoresist). Annealing of this patterned film for one hour in the presence of air, as described above, left a thin but visible layer of gold with the same pattern (Figure 12, center). The

gold-patterned substrates were placed into the reactor and treated with NPS for 1 h at 650 °C (Figure 12, right) and 375 °C. NW growth could be observed in both cases; however, the coverage of the substrate at 375 °C turned out to be not dense enough to form a satisfying pattern (Figure 13).

At a reaction temperature of 650 °C the pattern was much more pronounced. SEM images of the substrate showed that long NWs grew within the previously irradiated areas, similar to those in Figure 11, right. These NWs have a diameter of around 800 nm and grow in a straight fashion over several micrometers (Figure 14). Although the borders of the pattern were relatively sharp, a zone about 100 μm wide could be observed in which the NW growth differed from inner parts of the NW-covered areas. The NWs at the border zone had a diameter of up to 2 μm and grew longer than on the rest of the pattern (Figure 14, left, insert). It remains unclear, why these zones of different morphology are formed in the first place. Currently, investigations are under way to understand this peculiar behavior.

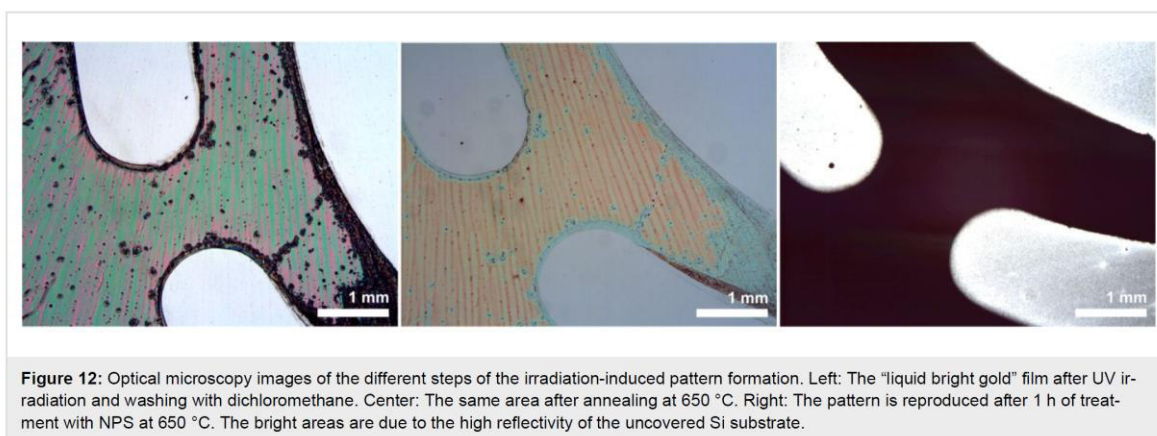


Figure 12: Optical microscopy images of the different steps of the irradiation-induced pattern formation. Left: The “liquid bright gold” film after UV irradiation and washing with dichloromethane. Center: The same area after annealing at 650 °C. Right: The pattern is reproduced after 1 h of treatment with NPS at 650 °C. The bright areas are due to the high reflectivity of the uncovered Si substrate.

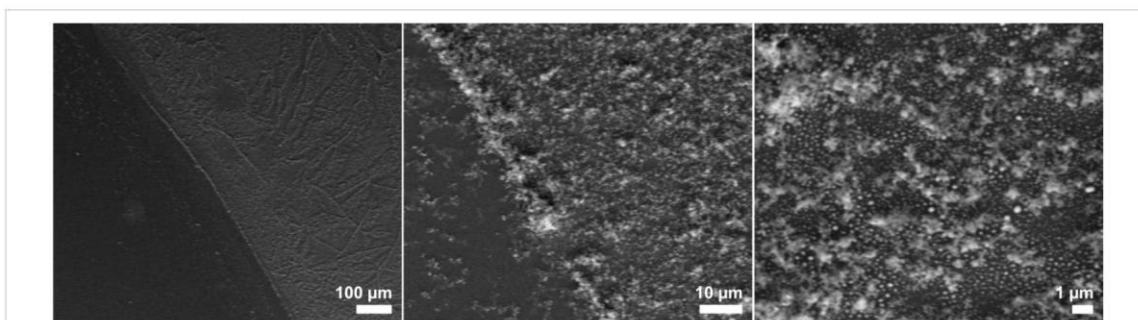


Figure 13: SEM images (different magnifications) of Si NWs obtained from UV-patterned spin-coated “liquid bright gold” films after annealing at 650 °C, followed by treatment with NPS at 375 °C for 1 h.

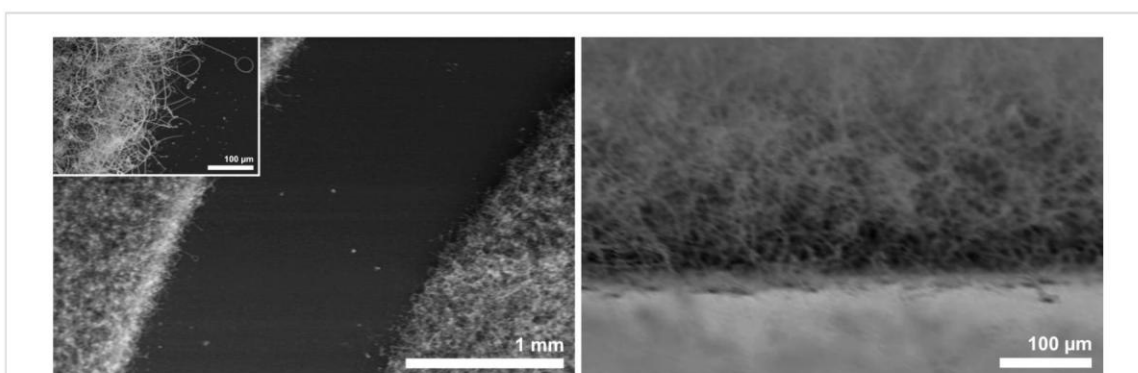


Figure 14: SEM image of the border region of a Si NW pattern obtained from UV-patterned “liquid bright gold” films after annealing at 650 °C, followed by treatment with NPS at 650 °C. Left: Top view, right: Side view.

Conclusion

In this project, we demonstrated that silicon NWs can be reliably prepared from the silicon-rich precursor neopentasilane ($\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$) using gold as catalyst. It could be demonstrated clearly that the formation of the NWs proceeds by the VLS mechanism, in which an Au/Si alloy forms that upon further exposure to the precursor starts excreting the excess silicon in the form of nanowires. The diameter of the nanowires depends on the size of the Au/Si droplets, which in turn can be determined by the size of the employed gold nanoparticles. As a rule of thumb, the diameter of the NWs deposited at 375 °C is about 1.5 times larger than the diameter of the nanoparticles; at 650 °C this factor amounts to ≈ 2.5 , presumably due to the higher solubility of silicon in the Au/Si alloy at higher temperatures.

Following this trend, the thinnest NWs were obtained by using preformed nanoparticles, which became deposited at the substrate surface by chemical means. The fact that the resulting, spatially separated NWs are buckled demonstrates that the shape is not influenced by steric effects but rather by irregulari-

ties of the nanoparticles themselves. Furthermore, the nanoparticles had to be deprotected (either by H_2 plasma treatment or thermal decomposition) to achieve the NW formation. No clear trends could be observed yet regarding the length and the shape (straight/buckled) of the NWs.

In extension of this, a rather classical method for the deposition of decorative gold films was modified for the deposition of gold nanoparticles. Upon annealing of spin-coated films of “liquid bright gold” at 650 °C, dense layers of nanoparticles can be easily formed, which serve as efficient catalysts for Si NW production. An interesting extension of this approach is that these films can be cross-linked by UV irradiation, permitting their lateral patterning. These patterns are maintained during the annealing and the Si deposition steps, so that spatially localized Si NW formation can be achieved.

We believe that the combination of using neopentasilane, as a convenient-to-handle Si precursor, with the different possibilities of gold nanoparticle deposition provides a powerful tool for the fabrication of Si NWs for different applications, such as

sensing or photovoltaics. Future work will not only go deeper into determining the guiding principles of NW formation but also in studying the optical and electronic properties of these interesting materials.

Experimental

All substrates were cleaned with freshly prepared Caro's acid (consisting of 3 parts of H₂SO₄ and 1 part of 30% H₂O₂) prior to use. After washing with copious amounts of demineralized water, they were dried in a stream of nitrogen.

Sputtering was carried out for 30 s, 1 min or 2 min by using a Sputter coater S150B from Edwards with argon as the collision gas. For the formation of nanoparticles, the substrates were annealed at 650 °C for 1 h in air. Citrate-stabilized gold nanoparticles were synthesized by the method of Frens [42]. SEM measurements as well as UV-vis spectra [49] indicated a size distribution of around 60 nm. To attach the nanoparticles to the surface, the Si substrates were treated for 2 h with a solution of 10% 3-aminopropyltriethoxysilane in toluene at 100 °C [43]. After washing and sonication of the substrates with ethanol, the nanoparticles were brought to the surface by immersing the aminopropylated substrates into the nanoparticle solution for 90 min. After drying of the substrates in a stream of nitrogen, one group of samples was treated with H₂ plasma for 45 min, while the other group experienced no further treatment.

For the "liquid bright gold" films, 10% solutions of Screen Printing Bright Gold 14603 (Surcotech) in dichloromethane were filtered (0.2 µm) and spin-coated onto the Si wafers at 7000 rpm. To pattern these films, they were irradiated through a mask (a patterned gold film on a quartz plate), which was placed into direct contact with the film. The best results were obtained after 3 h with a medium-pressure mercury-vapor lamp (25 W). To develop the pattern, the films were purged with dichloromethane. Patterned as well as uniform films were then annealed at 650 °C for 1 h in the presence of air to obtain the Au nanoparticle deposits.

NPS was synthesized by following a literature procedure [50]. For the formation of the Si NWs, the substrates were placed in a quartz glass tube (3 cm diameter), which was heated in a tube furnace to the appropriate temperature, in a stream of argon regulated by a pressure control valve. For the deposition, the NPS vapor was carried into the reactor by an argon stream at about 0.5 L/min, by simply bubbling the gas through the liquid while it was kept at 0 °C. The deposition took place at 375 and 650 °C for a typical reaction time of 1 h. Substrates were analyzed by SEM/EDX (Atomica/Amray, 1920 ECO and FEI Nova Nanolab 600), TEM (FEI Tecnai Spirit) and light microscopy (Reichert, Univar) measurements.

Acknowledgements

We want to thank Thalia Vavalekou and Doris Ceglarek for the SEM and EDX measurements. Financial support by the Beilstein-Institut, Frankfurt/Main, Germany within the research collaboration NanoBiC is gratefully acknowledged.

References

1. Wind, S. J.; Appenzeller, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3817–3819. doi:10.1063/1.1480877
2. Cui, Y.; Lieber, C. M. *Science* **2001**, *291*, 851–853. doi:10.1126/science.291.5505.851
3. Li, Z.; Chen, Y.; Li, X.; Kamins, T. I.; Nauka, K.; Williams, R. S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 245–247. doi:10.1021/nl034958e
4. Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M. *Science* **2001**, *293*, 1289–1292. doi:10.1126/science.1062711
5. Cui, Y.; Zhong, Z.; Wang, D.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 149–152. doi:10.1021/nl025875l
6. Duan, X.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J.; Lieber, C. M. *Nature* **2001**, *409*, 66–69. doi:10.1038/35051047
7. Baxter, J. B.; Aydil, E. S. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 053114. doi:10.1063/1.1861510
8. Qi, P.; Wong, W. S.; Zhao, H.; Wang, D. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163101. doi:10.1063/1.2999591
9. Pan, H.; Lim, S.; Poh, C.; Sun, H.; Wu, X.; Feng, Y.; Lin, J. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 417–421. doi:10.1088/0957-4484/16/4/014
10. Schubert, L.; Werner, P.; Zakharov, N. D.; Gerth, G.; Kolb, F. M.; Long, L.; Gösele, U.; Tan, T. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4968–4970. doi:10.1063/1.1762701
11. Wang, N.; Tang, Y. H.; Zhang, Y. F.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R16024–R16026. doi:10.1103/PhysRevB.58.R16024
12. Hwang, N. M.; Cheong, W. S.; Yoon, D. Y.; Kim, D.-Y. *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 33–39. doi:10.1016/S0022-0248(00)00543-1
13. Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–90. doi:10.1063/1.1753975
14. Cui, Y.; Lauhon, L. J.; Gudiksen, M. S.; Wang, J.; Lieber, C. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2214–2216. doi:10.1063/1.1363692
15. Shao, M.; Ma, D. D.; Lee, S.-T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4264–4278. doi:10.1002/ejic.201000634
16. Liu, Z. Q.; Zhou, W. Y.; Sun, L. F.; Tang, D. S.; Zou, X. P.; Li, Y. B.; Wang, C. Y.; Wang, G.; Xie, S. S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 523–528. doi:10.1016/S0009-2614(01)00513-9
17. Yao, Y.; Fan, S. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 177–181. doi:10.1016/j.matlet.2006.04.045
18. Gu, Q.; Dang, H.; Cao, J.; Zhao, J.; Fan, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3020–3021. doi:10.1063/1.126565
19. Alet, P.-J.; Yu, L.; Patriarche, G.; Palacin, S.; Cabarrocas, P. R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5187–5189. doi:10.1039/b813046a
20. Kolb, F. M.; Hofmeister, H.; Scholz, R.; Zacharias, M.; Gösele, U.; Ma, D. D.; Lee, S.-T. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, G472–G475. doi:10.1149/1.1759365
21. Zeng, X. B.; Xu, Y. Y.; Hu, Z. H.; Diao, H. W.; Wang, Y. Q.; Kong, G. L.; Liao, X. B. *J. Cryst. Growth* **2003**, *247*, 13–16. doi:10.1016/S0022-0248(02)01901-2
22. Bandaru, P. R.; Pichanusakorn, P. *Semicond. Sci. Technol.* **2010**, *25*, 024003. doi:10.1088/0268-1242/25/2/024003
23. Ghosh, S. K.; Pal, T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797–4862. doi:10.1021/cr0680282

24. Glass, R.; Möller, M.; Spatz, J. P. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1153–1160. doi:10.1088/0957-4484/14/10/314
25. Taue, S.; Nishida, K.; Sakaue, H.; Takahagi, T. *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2007**, *5*, 74–79. doi:10.1380/ejssnt.2007.74
26. Colli, A.; Hofmann, S.; Fasoli, A.; Ferrari, A. C.; Ducati, C.; Dunin-Borkowski, R. E.; Robertson, J. *Appl. Phys. A* **2006**, *85*, 247–253. doi:10.1007/s00339-006-3708-8
27. Mbenkum, B. N.; Schneider, A. S.; Schütz, G.; Xu, C.; Richter, G.; van Aken, P. A.; Majer, G.; Spatz, J. P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1805–1812. doi:10.1021/nn900969y
28. He, J.-Y.; Lu, J.-X.; Dai, N.; Zhu, D.-M. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 668–676. doi:10.1007/s10853-011-5837-5
29. Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 093105. doi:10.1063/1.2734885
30. Ozaki, N.; Ohno, Y.; Takeda, S. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3700–3702. doi:10.1063/1.122868
31. Schmidt, V.; Wittemann, J. V.; Senz, S.; Gösele, U. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2681–2702. doi:10.1002/adma.200803754
32. Hochbaum, A. I.; Fan, R.; He, R.; Yang, P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 457–460. doi:10.1021/nl047990x
33. Emeléus, H. J.; Steward, K. J. *Chem. Soc.* **1935**, 1182–1189. doi:10.1039/JR9350001182
34. Explosive Silicon Gas Casts Shadow on Solar Power Industry. *Scientific American*, 2010; <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=explosive-gas-silane-used-to-make-photovoltaics> (accessed July 10, 2012).
35. Bloem, J.; Claassen, W. A. P.; Valkenburg, W. G. J. N. *J. Cryst. Growth* **2001**, *57*, 177–184. doi:10.1016/0022-0248(82)90264-0
36. Molnar, W.; Lugstein, A.; Pongratz, P.; Auner, N.; Bauch, C.; Bertagnolli, E. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3957–3961. doi:10.1021/nl101744q
37. Park, W. I.; Zheng, G.; Jiang, X.; Tian, B.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3004–3009. doi:10.1021/nl802063q
38. Roenigk, K. F.; Jensen, K. F.; Carr, R. W. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5732–5739. doi:10.1021/j100306a043
39. Walsh, R. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252. doi:10.1021/ar00068a004
40. Chung, K. H.; Yao, N.; Benziger, J.; Sturm, J. C.; Singh, K. K.; Carlson, D.; Kuppurao, S. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113506. doi:10.1063/1.2897325
41. Chung, K. H. Silicon-Based Epitaxy by Chemical Vapor Deposition Using Novel Precursor Neopentasilane. Ph.D. Thesis, Princeton University, 2010; pp 13–14.
42. Frens, G. *Nature (London), Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20–22.
43. Aureau, D.; Varin, Y.; Roodenko, K.; Seitz, O.; Pluchery, O.; Chabal, Y. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14180–14186. doi:10.1021/jp104183m
44. Raiber, K.; Terfort, A.; Benndorf, C.; Krings, N.; Strehblow, H.-H. *Surf. Sci.* **2005**, *595*, 56–63. doi:10.1016/j.susc.2005.07.038
45. Hunt, L. B. *Gold Bull.* **1979**, *12*, 116–127. doi:10.1007/BF03215112
46. Tumanov, S. G. *Glass Ceram.* **1961**, *18*, 297–301. doi:10.1007/BF00668523
47. Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–184. doi:10.1146/annurev.matsci.28.1.153
48. Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6544–6554. doi:10.1021/ac0346712
49. Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221. doi:10.1021/ac0702084
50. Winhold, M.; Schwalb, C. H.; Porrafi, F.; Sachser, R.; Frangakis, A. S.; Kämpken, B.; Terfort, A.; Auner, N.; Huth, M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9675–9681. doi:10.1021/nn203134a

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<http://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

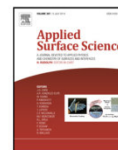
The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:
doi:10.3762/bjnano.3.62



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Facile preparation of catalytically active, microstructured gold patterns on quartz and silicon substrates



Britta Kämpken, Martina Heinrich, Thaleia Vavalekou, Norbert Auner, Andreas Terfort*

Institute of Inorganic Chemistry, University of Frankfurt, Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 March 2014

Received in revised form 2 April 2014

Accepted 3 April 2014

Available online 13 April 2014

Keywords:

Gold

Lithography

Nanoparticle

Patterning

CVD

Nanowires

ABSTRACT

Here we report that "liquid bright gold" (LBG), a precursor for the thermal gilding of ceramics, can be structured using photolithography. No expensive and complicated equipment (such as high vacuum) is needed making the method favorable over electron beam evaporation and sputtering processes. Additionally, the method stands out by its simplicity needing only a few steps to create gold structures within a size range of 50 μm to 1 μm , which in turn consist of either an irregular network or isolated nanoparticles, depending on the treatment. Such hierarchically structured gold patterns could find a variety of applications, as exemplified for the patterned growth of silicon nanowires.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Miniaturization of patterned structures is an important step in the fabrication of new micro-sized devices, e.g. for microelectronics [1], for biosensing [2], or for cell patterning [3]. Well-established ways to create micro- and nano-structures are often based on micro-contact printing [4] or lithographic techniques [5]. For the so-called subtractive processes, first a complete film of the desired material is deposited, e.g. by physical vapor deposition (PVD), on which then certain regions are protected either by a self-assembled monolayer or some polymer, followed by removal of the unprotected parts of the film by etching. In the additive manner, typical for most photolithographic processes, the patterned polymer is first deposited on the substrate, followed by the deposition of the respective material. Dissolution of the polymer then also removes all the unwanted parts of the film ("lift-off"). While for the subtractive methods very smooth films, such as those obtained by electron-beam evaporation, are required to attain a high spatial resolution, the additive method partly can also deal with rougher and more uneven films, which might even be nanostructured within themselves. If somewhat rougher or less even surfaces are desired, other surface patterning approaches have to be used [6].

Very different surface morphologies can be attained by using a group of methods summarized under the term chemical vapor deposition (CVD) [7]. For these, some molecular precursor becomes decomposed on or near the surface by supplying energy, e.g. in the form of heat, light, or plasma. Typically, the deposition efficacy and the nature of the deposited material, such as its crystallinity [8], composition [9], and appearance [10], is strongly influenced by the character of the substrate. These properties can often be controlled by catalytically active materials present at the surface, the patterning of which then also results in a patterned deposition of the CVD product [11]. Controlling the constitution of the patterned surface is therefore a key step in the creation process of new materials [12].

Here, we wish to present a new approach for patterning catalytically active gold nanoparticles onto surfaces such as quartz or silicon, which in turn can be used for the CVD of silicon wires. The method stands out by its simplicity and its ability to produce hierarchical patterns of gold nanostructures with a lateral resolution down to the size of 5 μm (for quartz) and 1 μm (for silicon), respectively. Our method does not require a preformed gold surface (thus eliminating the need for PVD equipment, such as an electron-beam evaporator) and does not involve a commercial photoresist, permitting to work under ambient light. Furthermore, no acids or other corrosive chemicals are required, so that the work can be performed under standard laboratory conditions. As gold precursor, we employ so-called "liquid bright gold" (LBG), a mixture obtained by heating gold, sulfur, and terpenes [13], which is used in the porcelain manufacturing industry to paint gold rims

* Corresponding author. Tel.: +49 069 798 29180; fax: +49 069 798 29188.
E-mail address: aterfort@chemie.uni-frankfurt.de (A. Terfort).

onto tableware. When the tar-like material is heated to 650 °C in the presence of air, the sulfurized organic components of the LBG burn away leaving a layer of pure gold on the surface [14]. As we found, the resulting gold films are typically a more or less connected network of gold nanoparticles, the catalytic properties of which should be exploited for the deposition of further materials. Due to the current interest in nano-structured silicon e.g. for photovoltaics [15] or as energy storage materials [16], we wanted to use these gold patterns for the gold-catalyzed, patterned growth of silicon nanowires [17].

2. Materials and methods

LBG (Screen Printing Bright Gold 14603, gold content 7–15%) was obtained from Surcotech, UK. According to the manufacturer's information, this material consists mainly of terpineol (10–30%) and low amounts of eugenol as well as aromatic and aliphatic hydrocarbons (1–5% each) [18]. These mixtures are typically reacted with gold chloride and sulfur or with sulfurized organic compounds to yield the LBG [19]. For the deposition, a chloroform solution containing 6 wt% of LBG and 10 wt% of toluene was produced and filtered through a 0.2 µm PTFE syringe filter (VWR). The dark solution was found to be stable over several months when stored at 7 °C under exclusion of light.

The silicon and quartz substrates were cleaned with freshly prepared piranha solution (3 parts of H₂SO₄ (96%) + 1 part H₂O₂ (30%). Caution! This mixture reacts violently with organic materials, in particular solvents!), washed with copious amounts of demineralized water, and dried in a stream of nitrogen prior to use.

A custom made chromium mask on quartz (ML&C, Jena, Germany) was used as a photomask. This mask provided several line patterns with line widths varying between 50 µm and 1 µm.

For patterning, the substrates were spin-coated with the LBG solution for 30 s at 7000 rpm. To reduce the stickiness of the LBG layers, they can be treated with a O₂ plasma prior to illumination. However, since the stickiness did not turn out to be a major problem, this step did not become part of the general procedure. The substrates were then placed directly behind the photomask and illuminated with a 150 W medium-pressure mercury vapor lamp (TQ 150, Peschl Ultraviolet) for 3 h. To develop the structures, the substrates were immersed in chloroform for about 15 s to remove the unexposed LBG. The patterns, which are typically visible to the bare eye, were then dried in a stream of nitrogen and analyzed by atomic-force microscopy (AFM, Bruker DI 3100,) and scanning-electron microscopy (SEM, Atomica/Amray 1920 ECO and FEI Nova Nanolab 600) measurements. Additionally, optical micrographs (Reichert, Univar) of the larger structures were recorded.

To transform the LBG patterns into gold patterns, the substrates were annealed at 650 °C in the presence of air. Alternatively, a 3 h treatment with an O₂ plasma (Harrick Plasma Cleaner/Sterilizer PDG-32G) can be used to the same effect. The full patterning process is schematically shown in Fig. 1. The resulting gold patterns again were analyzed with SEM and AFM measurements.

On the patterned gold surfaces, silicon nanowires could be grown in the published manner [20]. In this case, neopentasilane [21] was used as silicon precursor and was carried by a stream of argon over the patterned substrates, which were heated to 650 °C. Within an hour, a deposit of nanowires clearly visible to the bare eye could be found on the substrate. Since those nanowires were typically longer than 20 µm, smaller patterns only became visible after sonicating the substrate in ethanol for 1 min to shorten the nanowires.

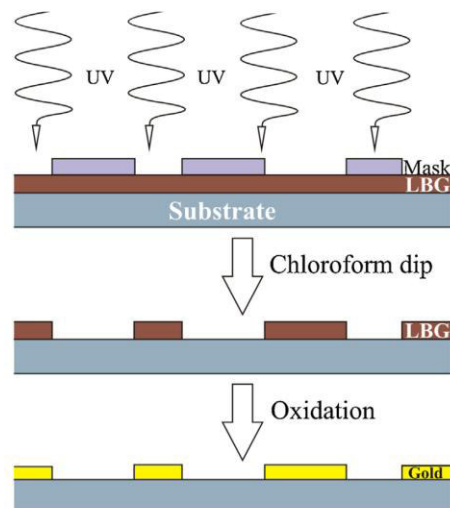


Fig. 1. Scheme of the lithographic process used to create gold patterns on a surface.

3. Results and discussion

Based on the assumption that the gold compounds in LBG would behave similar to the silver compounds in the classic photographic process, we tested the photochemical properties of LBG. Surprisingly, irradiation of the material did not result in the direct formation of gold, but rather in the formation of an insoluble resin, presumably by photochemical crosslinking of the organic matrix. This matrix consists of oligomerized terpenes, a class of substances rich in double bonds. The photo-induced copolymerization of the main compound, terpineol, has already been reported [22]. Since this behavior is similar to the one of 'negative' photoresists, it was obvious to apply LBG in a photolithographic process. For this, solutions of the LBG were spin-coated onto inert substrates, such as silicon or quartz. Of the different solvent systems tested, a 9:1 mixture of chloroform and toluene turned out to be most advantageous: The LBG is almost completely soluble in this mixture, it remains stable over months if stored in a refrigerator, and the evaporation properties of the mixture permit the spin coating of smooth, thin films. These films were irradiated with a medium-pressure mercury vapor lamp in a water-cooled quartz housing to achieve the photoreaction. This step requires prolonged exposure times (3 h) because the LBG is a black material with a low penetration depth for UV photons. Thinner films which were obtained by using lower concentrated LBG solutions permitted a reduction of the exposure times, but also lead to lower gold concentrations on the substrate surfaces. For thicker LBG films, the dark color of the material leads to much longer exposure times and even then the films could not be completely converted, what resulted in a lift-off and loss of the patterns in the development step.

To generate patterns within the LBG films, a chromium mask supported on a quartz substrate was employed. In this case, the mask consisted of an array of line patterns with line width (and distances in between lines) of 1 to 50 µm. After exposure through this mask, the non-irradiated parts of the LBG films remain soluble in chlorinated solvents, so a short treatment with chloroform resulted in the development of the patterns. The larger LBG patterns (down to 10 µm) could be imaged by optical microscopy, while the smaller structures were analyzed by AFM measurements (Fig. 2).

The optical as well as the AFM micrographs of the patterned substrates show well separated line patterns in all size ranges,

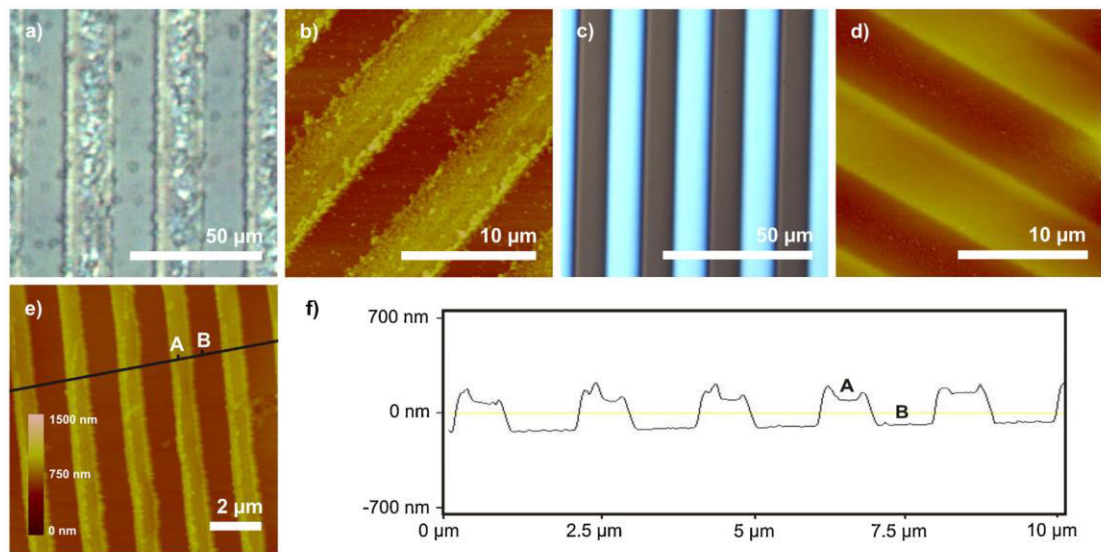


Fig. 2. Microscopic images of several LBG line patterns: (a) optical micrograph of 10 μm lines on quartz; (b) AFM of 5 μm lines on quartz; (c) optical micrograph of 10 μm lines on silicon; (d) AFM of 5 μm lines on silicon; (e) AFM of 1 μm lines on silicon; (f) AFM height profile of the 1 μm resist pattern along the line indicated in (e).

although it should be mentioned that the patterns on the quartz substrates are somewhat distorted around the edges. Because of that, patterning on quartz was only possible down to a line width of 5 μm . In contrast to this, we found that the resist structures on silicon presented an exceptional sharpness and quality down to our experimental limit of 1 μm . Although the edges of such lines appear somewhat fuzzy in the AFM images (Fig. 2e), the respective line scan (Fig. 2f) proves that the transition between the resist lines and the substrate is quite sharp, indicating a well-defined patterning process. The line scan also permitted the determination of the thickness of the resist layer: in all cases the lines were evenly sized with a height around 120 nm.

EDX mapping of the patterns show that the resist material resulted in pronounced elemental contrasts (Fig. 3b). As expected, the LBG patterns contained a high amount of gold, carbon and sulfur. The attenuation of the silicon signal from the substrate indicates a significant thickness of the LBG resist (Fig. 3b, bottom). Apart from the substrate (Si), no other elements were found by EDX measurements.

It was found that all resist patterns, although differing in size, were identical in terms of composition, height and quality allowing a good reproducibility in all size ranges on quartz as well as on silicon.

To transform the LBG patterns into gold patterns, the organic part of the resin had to be removed. The easiest way to perform this is heating the substrates to 650 $^{\circ}\text{C}$ in the presence of air for 1 h. For the same effect, the substrates can also be treated in O_2 plasma for 3 h. After the oxidation step the dark color of the resist disappeared leaving a thin, patterned gold-film on the surface. Although these patterns are hardly visible to the bare eye, they generate a clear contrast in the SEM images (Fig. 3c). EDX mapping of the annealed substrates (Fig. 3d) and the plasma treated substrates were basically identical confirm in both cases the complete removal of all non-metallic elements leaving only the patterned gold on the surface. To characterize the achievable resolution, further investigations were performed by SEM and AFM. As already seen for the LBG patterns, on quartz clean gold patterns could only

be produced down to a line width of 5 μm (Fig. 4a). In contrast to this, the gold patterns on the silicon substrates presented themselves with a good quality down to a line width of 1 μm (Fig. 4b and e). We suspect that the difference in the resolution stems from light reflected from backside of the quartz substrates, which then irradiates larger areas than intended. This reflection certainly cannot occur for opaque substrates such as silicon.

To learn more about the gold patterns, AFM images were recorded with the smallest available line patterns (Fig. 4e). Although the lines are mostly well separated, they appear rough at the edges and also on top. The line scan confirms the irregular nature on this length scale (Fig. 4f). Nevertheless the average height of the gold patterns could be determined to be around 30 nm, which suggests that during the oxidation process about 75 vol% of the material becomes removed. Apparently, during this process, the gold becomes somewhat redistributed to form nanoparticles on the substrate surface instead of a uniform gold film. To understand whether this is a result of the thermal annealing process, high resolution SEM images of 20 μm lines produced either by thermal annealing or by O_2 plasma were recorded. In the former case, the patterns consist of small gold droplets that are assembled very close together but are not connected (Fig. 4c, inset). The size of these droplets varies between 30 nm and 50 nm. The formation of the nano-droplets is an effect of the annealing process [23] and does not occur when the resist patterns are treated with O_2 plasma. In that case, the gold seems to form an irregular network on the surface instead (Fig. 4d, inset), because the energies involved are too low to permit a movement of the gold atoms on the surface.

Gold nanoparticles are known to be catalytically active and are therefore extensively investigated [24]. One of their reactions in conjunction with surface chemistry is the formation of silicon nanowires by catalytic decomposition of silicon precursors. The formation proceeds by the so-called VLS (vapor-liquid-solid) mechanism [25], where silicon atoms are taken up from the gaseous precursor (typically a silane, Si_xH_y), dissolved in the low melting gold/silicon alloy and finally excreted at one side under formation of the solid silicon nanowire. The diameter of the nanowires is

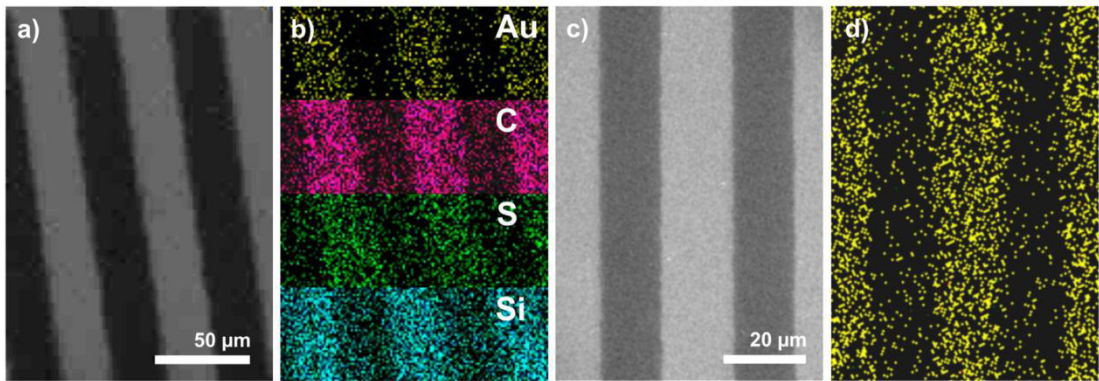


Fig. 3. SEM images (a and c) and corresponding EDX maps (b and d) of the 20 μm LBG line pattern before (a and b) and after (c and d) the annealing step (yellow = gold, red = carbon, green = sulfur, blue = silicon). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

determined by the diameter of the gold nanoparticle, while the length depends on several parameters including the deposition time. In this project, we tested the suitability of the gold nanoparticle patterns for the directed deposition of silicon nanowires, which in turn might be used for photovoltaic [26] and electronic purposes [27]. As silicon source we used neopentasilane ($\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$), a very effective silicon precursor [28], which has already been successfully applied in our lab for VLS deposition [29] and electron-beam induced deposition (EBID) [21]. The silane vapors were transported by a stream of argon to the patterned substrates, which were heated to 650 °C in a quartz tube furnace. Patterned growth could be achieved in the range of 50 μm down to 30 μm (Fig. 5a and b). Due to the length of the deposited silicon nanowires (20 μm and longer),

smaller structures became overgrown. To make the patterns visible, the nanowires were truncated by treating the substrate for 1 min in an ultrasonic bath (Fig. 5c).

The gold patterns generated by O_2 plasma treatment were tested for their catalytic activity as well; however, nanowire growth could only be observed after the substrates were heated to 650 °C for 1 h prior to exposure to the silicon precursor. We assume that under these conditions, the gold network breaks up under formation of disjunct nanoparticles, which then catalyze the VLS process. While the connected gold networks are thus not directly useful for the VLS process, they might turn out to be useful for other nanotechnological applications.

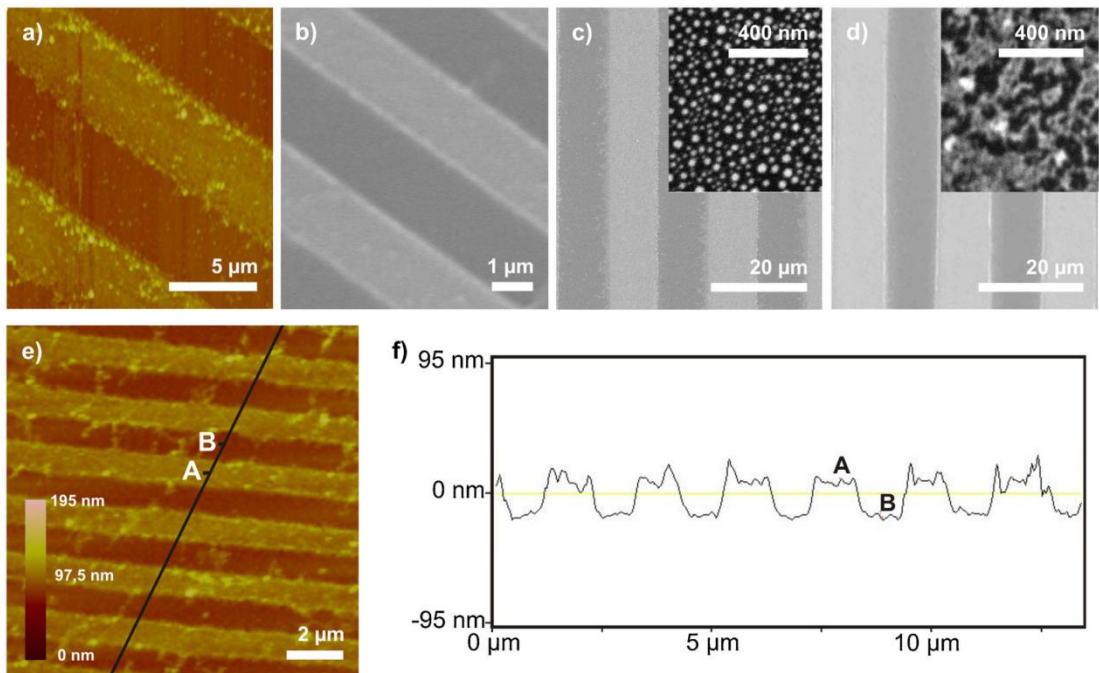


Fig. 4. SEM and AFM images of different gold patterns. (a) AFM of 5 μm gold lines on quartz; (b) SEM of 2 μm lines on silicon; (c) high resolution SEM of 10 μm lines on silicon obtained by thermal annealing; (d) high resolution SEM of 10 μm lines on silicon obtained by O_2 plasma treatment; (e) AFM of 1 μm lines on silicon obtained by thermal annealing; (f) height profile along the line indicated in (e).

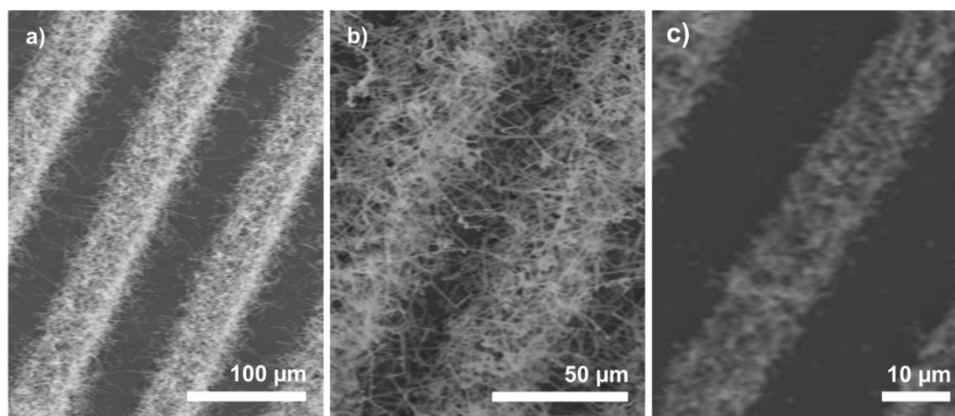


Fig. 5. SEM micrographs showing patterned nanowire growth on the 50 μm (a), 30 μm (b) and 10 μm (c) gold line patterns. The latter image was recorded after 1 min of sonication to make the contrast clearer by shortening of the nanowires.

4. Conclusions

We thus could develop an interesting, new lithographic process based on the observation that the well-known “liquid bright gold” (LBG) polymerizes upon irradiation with UV light. We could demonstrate that by using chromium masks, line widths down to 5 μm could be attained on quartz substrates, while on silicon wafers the limit is about 1 μm . This resolution is basically maintained, when the LBG patterns are transformed to gold patterns by thermal or plasma oxidation. These two processes nevertheless result in different gold structures on the sub-micron scale: While the thermal process (heating to 650 $^{\circ}\text{C}$ in the presence of air) results in many unconnected nanoparticles with diameters of about 30 nm, the plasma process produces holes, but connected gold networks. These processes, which can produce two different kinds of hierarchical gold systems, stand out by the fact that they are easy to perform and do not require special equipment. Each only needs a few steps to produce the respective, well-defined gold structures on quartz or silicon substrates within a few hours.

The nanoparticles obtained from the thermal annealing were found to be catalytically active in a CVD process, as demonstrated by the catalytically enhanced growth of silicon nanowires. Patterns of nanowires could be grown down to a size range of 10 μm . These nanowire arrays are currently under investigation for their use in photovoltaic or nano-electronic applications.

Acknowledgments

We want to thank Marcel Winhold (Department of Physics, Frankfurt) for the acquisition of some of the SEM images. Financial support by the Beilstein-Institut, Frankfurt/Main, Germany within the research collaboration NanoBiC is gratefully acknowledged.

References

- [1] R.P. Seisyan, Nanolithography in microelectronics: a review, *Tech. Phys.* 56 (2011) 1061–1073.
- [2] A.P.F. Turner, Biosensors: sense sensibility, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3184–3196.
- [3] R.S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D.E. Ingber, G.M. Whitesides, Patterning proteins and cells using soft lithography, *Biomaterials* 20 (1999) 2363–2376.
- [4] S.A. Ruiz, C.S. Chen, Microcontact printing: a tool to pattern, *Soft Matter* 3 (2007) 168–177.
- [5] J.H. Bruning, Optical lithography... 40 years and holding, *Proc. SPIE* 6520 (2007) 1–13.
- [6] Z.-Q. Tian, B. Ren, D.Y. Wu, Surface-enhanced Raman scattering: from nobel to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9463–9483.
- [7] S. Gates, Surface chemistry in the chemical vapor deposition of electronic materials, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1519–1532.
- [8] H.A. Aulich, F.W. Schulze, J.G. Grabmaier, Verfahren zur herstellung von solar-silicium, *Chem. Ing. Tech.* 56 (1984) 667–673.
- [9] Y. Liu, L.J. Overzet, M.J. Goeckner, Chemical vapor deposition of aluminum from methylpyrrolidine alane complex, *Thin Solid Films* 510 (2006) 48–54.
- [10] E.I. Givargizov, Fundamental aspects of VLS growth, *J. Cryst. Growth* 31 (1975) 20–30.
- [11] N.L. Jeon, R.G. Nuzzo, Patterned self-assembled monolayers formed by microcontact printing direct selective metalization by chemical vapor deposition on planar and nonplanar substrates, *Langmuir* 11 (1995) 3024–3026.
- [12] N.L. Jeon, W. Lin, M.K. Erhardt, G.S. Girolami, R.G. Nuzzo, Selective chemical vapor deposition of platinum and palladium directed by monolayers patterned using microcontact printing, *Langmuir* 13 (1997) 3833–3838.
- [13] A.N. Papazian, Liquid golds, the products and their applications, *Gold Bull.* 15 (1982) 81–89.
- [14] L.B. Hunt, Gold in the pottery industry, *Gold Bull.* 12 (1979) 116–127.
- [15] J.R. Szczech, S. Jin, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 56–72.
- [16] D. Kumar, S.K. Srivastava, P.K. Singh, M. Huseain, V. Kumar, Fabrication of silicon nanowire arrays based solar cell with improved performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 215–218.
- [17] V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, Silicon Nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2681–2702.
- [18] Surcotech Safety Data Sheet Screen Printing Glass Gold # 14603. This document can be requested from the producer (admin@surcotech.co.uk).
- [19] C. Corti, R. Holliday, *Gold: Science and Application*, CRC Press, Boca Raton, 2010, pp. 324–326.
- [20] W. Molnar, A. Lugstein, P. Pongratz, N. Auner, C. Bauch, E. Bertagnolli, Subatomic synthesis of epitaxial Si-NWs with diverse catalysts using a novel Si precursor, *Nano Lett.* 10 (2010) 3957–3961.
- [21] M. Winhold, C.H. Schwalb, F. Porrati, R. Sachser, A.S. Frangakis, B. Kämpken, A. Terfort, N. Auner, M. Huth, Binary Pt–Si nanostructures prepared by focused electron-beam-induced deposition, *ACS Nano* 5 (2011) 9675–9681.
- [22] S. Yadav, A.K. Srivastava, Photoinitiated copolymerization of α -terpineol and methylmethacrylate, *Ind. J. Chem. Technol.* 13 (2006) 283–289.
- [23] J.-Y. He, J.-X. Lu, N. Dai, D.-M. Zhu, Surface plasma resonance spectra of Au nanoparticles formed from dewetted thin films, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 668–676.
- [24] Z. Ma, S. Dai, Development of novel supported gold catalysts: a materials perspective, *Nano Res.* 4 (2011) 3–32.
- [25] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Vapor–liquid–solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89–90.
- [26] Y. Jiang, R. Qin, M. Li, G. Wang, H. Ma, F. Chang, Effect of alkali treatment on the spectral response of silicon-nanowire solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 17 (2014) 81–86.
- [27] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 31–35.
- [28] K.H. Chung, N. Yao, J. Benzinger, J.C. Sturm, K.K. Singh, D. Carlidon, S. Kuppura, Ultrahigh growth rate of epitaxial silicon by chemical vapor deposition at low temperature with neopentasilane, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 113506-1–113506-3.
- [29] B. Kämpken, V. Wulf, N. Auner, M. Winhold, M. Huth, D. Rhinow, A. Terfort, Directed deposition of silicon nanowires using neopentasilane as precursor and gold as catalyst, *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012) 535–545.

Binary Pt–Si Nanostructures Prepared by Focused Electron-Beam-Induced Deposition

Marcel Winhold,^{†,‡} Christian H. Schwalb,^{†,‡} Fabrizio Porrati,[†] Roland Sachser,[†] Achilleas S. Frangakis,[‡] Britta Kämpken,[§] Andreas Terfort,[§] Norbert Auner,[§] and Michael Huth^{†,*}

[†]Physikalisches Institut, [‡]Institut für Biophysik, and [§]Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Goethe Universität, 60438 Frankfurt am Main, Germany. [‡]These authors contributed equally to this work.

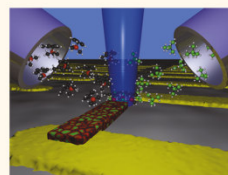
In recent years, focused electron-beam-induced deposition (FEBID) has shown impressive development as a micro- and nanofabrication tool. The proven applications range from photomask repair,¹ single-crystal nanowires,² and nanopores³ to magnetic sensors^{4–6} or tunable strain sensors.⁷ The maskless bottom-up technique can be applied to nearly all surfaces and allows for an easy downscaling of structures to below 20 nm.

The structures prepared by the FEBID process are for many cases and for a large variety of the used precursors nanogranular. They consist of metallic nanocrystallites embedded in a carbon-rich dielectric matrix. In general, granular metals are ideal candidates for the study of fundamental aspects such as cooperative effects in the presence of disorder, electron correlations, reduced dimensionality, and quantum size effects.⁸ Prominent fields of work using granular metals address the correlation-driven metal–insulator transition under variation of the intergrain coupling strength^{9–14} or metallic volume fraction¹⁵ and the study of cooperative ground states, such as superconductivity and magnetism.^{16–18}

For the FEBID process, typically a single precursor gas is used in order to create a solid deposit by dissociation of the precursor molecules that are adsorbed on the substrate. In this work, we expand the standard FEBID approach to binary systems. This technique extends the base of accessible materials to a large degree and in addition offers a pathway for the formation of materials far away from thermal equilibrium conditions, therefore enabling the formation of metastable phases that are not accessible by standard deposition techniques.

One particular interesting material class of binary systems is the metal silicides,

ABSTRACT Binary systems of Pt–Si are prepared by electron-beam-induced deposition using the two precursors, trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV) (MeCpPt(Me)₃) and neopentasilane (Si(SiH₃)₄), simultaneously. By varying the relative flux of the two precursors during deposition, we are able to study composites containing platinum and silicon in different ratios by means of energy-dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy, electrical transport measurements, and transmission electron microscopy. The results show strong evidence for the formation of a binary, metastable Pt₂Si₃ phase, leading to a maximum in the conductivity for a Si/Pt ratio of 3:2.



KEYWORDS: focused electron-beam-induced deposition · binary systems · platinum silicides · nanogranular materials · electronic transport · nanostructures

including platinum silicides. They are an integral part of all microelectronic devices and have been used for a long time in integrated circuit (IC) processing.^{19,20} In the present work, we simultaneously used the widely known precursor trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV) (MeCpPt(Me)₃) and neopentasilane (Si(SiH₃)₄), a substance which has not been used for FEBID yet. We systematically studied the properties of deposits of different Pt–Si composition formed under highly non-equilibrium growth conditions as is typical for FEBID. The deposits were measured by atomic force microscopy (AFM) in order to determine the growth rate for the different Si/Pt ratios. We observe a nonmonotonic growth rate with a maximum for a Si/Pt ratio of 0.8:1. We also performed *in situ* and temperature-dependent electrical transport measurements. The latter indicate a Mott-type variable range hopping (VRH) for samples with either high or low silicon content, while samples with a Si/Pt ratio of 1:1 and 3:2 show correlated VRH. Microstructural

* Address correspondence to michael.huth@physik.uni-frankfurt.de.

Received for review August 16, 2011 and accepted November 3, 2011.

Published online November 03, 2011 10.1021/nn203134a

© 2011 American Chemical Society

WINHOLD ET AL.

VOL. 5 ■ NO. 12 ■ 9675–9681 ■ 2011 ACS NANO
www.acsnano.org

9675

analysis of the deposits using high-resolution cross-section transmission electron microscopy (TEM) in combination with diffraction measurements revealed a decrease of crystallinity for the nanogranular platinum crystals with increasing silicon content in the deposits. The decrease in crystallinity and the drop in resistivity found for samples of 1:1 and 3:2 Si/Pt ratio suggest that a major part of the platinum atoms participates in the formation of a binary, amorphous Pt–Si phase.

RESULTS

Characterization of Deposits. After the deposition by FEBID as well as after the samples were exposed to air, an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis was carried out for all samples in order to analyze the composition of the different deposits. Figure 1 displays the percentage of platinum, silicon, carbon, and oxygen in atom % by sample number. The results are summarized in Table 1. Sample 1 represents the Pt–C reference that was deposited without $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux. It contains 22% platinum and 78% carbon. For all following samples (2–9), we simultaneously introduced the precursors $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ and $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ into the chamber and increased the $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux for every new deposit. The $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ precursor flux was kept fixed. This method allowed us to precisely tune the silicon content in the samples. Figure 1a displays the composition of the deposits directly after deposition. With increasing $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux, we observe an increasing silicon content starting from 3.8% for sample 2 up to 35.6% for sample 9, while the carbon and platinum content continuously decrease to 47.2 and 12.7%, respectively. Furthermore, in contrast to sample 1, all Pt–Si deposits contain 3–5% oxygen, presumably due to reactions with the residual gas, whose main contribution is H_2O as is typically the case under high-vacuum conditions.

In Figure 1b, the composition of all samples after exposure to air is shown. The samples show an increased oxygen content reaching a maximum of 24.7% for sample 5. This increase can be attributed to two mechanisms: First, oxygen can be embedded into the porous carbon matrix⁹ of the silicon-free Pt–C deposit (sample 1). This eventually leads to an oxygen content of 12.4% even for the silicon-free sample 1. Second, the oxidation of silicon preferentially leads to SiO or SiO_2 . The greater relative amount of oxygen in the deposits is achieved at the expense of carbon and silicon, whereas the change of the platinum content with a maximum difference of 3% compared to the composition directly after deposition is relatively small. Starting from sample 1, the carbon content decreases to 43.7% for sample 5 and remains constant for all samples with higher silicon content.

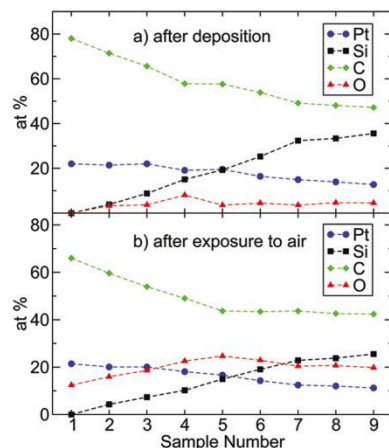


Figure 1. EDX measurements for all samples displaying the composition of platinum (circles), silicon (squares), carbon (diamonds), and oxygen (triangles) of all deposits (a) directly after the deposition and (b) after the electrical transport measurements and exposure to air.

The resistivity was determined from I – V characteristics taking into account the size of the deposits as obtained from SEM inspection and AFM height measurements. Figure 2 shows the measured heights for all deposits having equal lateral dimensions ($1 \times 6 \mu\text{m}^2$). We observe a nonmonotonic growth rate as a function of silicon content. Starting from the silicon-free deposit (sample 1), the growth rate first increases with growing silicon content. The growth rate exhibits a distinct maximum for sample 4 corresponding to a Si/Pt ratio of 0.8:1. Further increasing the silicon content leads to a subsequent decrease in the deposits' height resulting in a growth rate for sample 9 that is more than 30% lower as compared to the Pt–C reference.

Figure 3 displays the resistivity directly after the deposition as well as after the electrical transport measurements and exposure of the samples to air. Starting from the silicon-free Pt–C deposit (sample 1), the resistivity decreases by almost 2 orders of magnitude, leading to a distinct minimum for a silicon content of 25.3% (sample 6). This corresponds to a ratio of Si/Pt of 3:2. For larger silicon content, the resistivity increases again. The resistivity curve progression of the air-exposed deposits basically shows an analogous behavior with a slight increase of resistivity for all samples due to aging effects. The Pt–C reference (sample 1) displays a much stronger aging effect under exposure to air, leading to a decrease in resistivity. The aging process of FEBID structures, in general, and the related reduction of conductivity are well-known and were also found for platinum- and tungsten-based deposits during exposure to air.^{21,22} However, the exact mechanisms that are responsible for the aging characteristics in the Pt–Si

TABLE 1. Composition of the Different Samples and Calculated Si/Pt Ratio Directly after the Deposition (Left Column) and after Exposure to Air (Right Column) Measured with EDX^a

sample	after deposition					after exposure to air				
	Si (atom %)	Pt (atom %)	C (atom %)	O (atom %)	Si/Pt	Si (atom %)	Pt (atom %)	C (atom %)	O (atom %)	Si/Pt
1	0.0	22.0	78.0	0.0	0.0	0.0	21.5	66.1	12.4	0.0
2	3.8	21.4	71.6	3.2	0.2	4.3	20.1	59.6	16.0	0.2
3	8.8	22.0	65.5	3.7	0.4	7.3	20.1	54.0	18.6	0.4
4	15.1	19.1	57.8	8.0	0.8	10.2	18.2	49.0	22.6	0.6
5	19.3	19.6	57.6	3.5	1.0	15.0	16.6	43.7	24.7	0.9
6	25.3	16.4	53.8	4.5	1.5	19.1	14.3	43.6	23.0	1.3
7	32.4	14.9	49.1	3.6	2.2	23.0	12.5	44.0	20.5	1.8
8	33.4	13.9	48.0	4.7	2.4	24.0	12.1	43.0	20.9	2.0
9	35.6	12.7	47.2	4.5	2.8	25.8	11.4	42.8	20.0	2.3

^a The deposition parameters were identical for all samples (beam energy = 5 keV; beam current = 930 pA; pitch = 20 nm; dwell time = 1 μ s). Sample 1 represents the silicon-free Pt–C reference, whereas samples 2–9 have an increasing Si/Pt ratio.

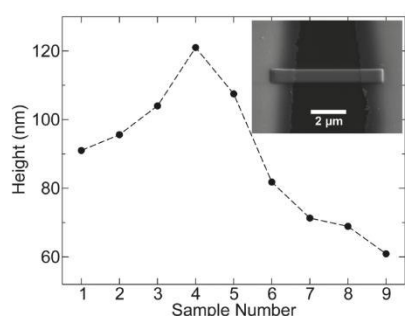


Figure 2. Height of all samples measured with AFM. A nonmonotonic growth rate as a function of silicon content can be observed with a clear maximum in the growth rate for a Si/Pt ratio of 0.8:1. Inset: Representative SEM image of a deposit grown by FEBID on a p-doped silicon substrate with a 300 nm thermal oxide layer for electrical insulation between 120 nm thick Cr/Au contacts. Beam current 930 pA, acceleration voltage 5 kV, lateral dimensions $1 \times 6 \mu\text{m}^2$, pitch 20 nm, dwell time $t_D = 1 \mu\text{s}$, and deposition time $\Delta t = 60$ s were kept fixed for all deposits.

compounds are not yet completely understood and need to be addressed in further experiments.

Electrical Transport Measurements. In Figure 4, an overview of the measured temperature-dependent conductivity for selected samples with representative Si/Pt ratios is given. The conductivity data for every deposit are shown normalized to the corresponding value at 260 K. In the inset of Figure 4, the absolute values of the temperature-dependent resistivity are shown for the same samples. All samples show a rapid decrease of conductivity as the temperature is lowered. Even sample 6 that has the nominal highest conductivity shows insulating behavior below ~ 20 K.

In order to gain a deeper insight into the actual electron transport mechanisms, Figure 5 displays the electrical conductivity plotted logarithmically versus (a) $T^{-1/2}$ and (b) $T^{-1/4}$ for selected samples. The data

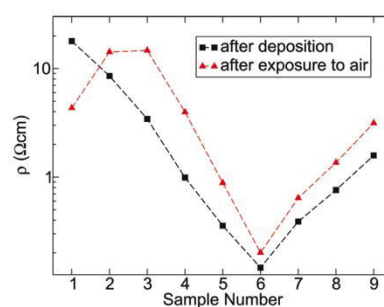


Figure 3. Resistivity, ρ , for all samples after deposition (squares) and after exposure to air (triangles). For sample 6, ρ exhibits a distinct minimum. The resistivity curve progression of the air-exposed deposits basically shows an analogous behavior with a slight increase of resistivity for all samples due to aging effects. The Pt–C reference (sample 1) shows a different aging behavior leading to a reduction of ρ .

are plotted for values of σ for which the measured current exceeds the noise level. Samples that have a temperature dependence according to

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^{1/2}} \quad (1)$$

can be attributed to correlated VRH, a process of cotunneling in the presence of electrostatic disorder caused by trapped charges in the insulating matrix.^{23–25} Samples with a temperature dependence of the form

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^{1/4}} \quad (2)$$

follow the so-called Mott-type VRH that corresponds to a finite probability for single-electron tunneling to spatially remote states close to the chemical potential.

Samples 5 and 6, corresponding to a Si/Pt ratio of 1:1 and 3:2, respectively, show correlated VRH (Figure 5a), whereas samples 3 and 8 show Mott-type VRH (Figure 5b). In detail, the measurements show a

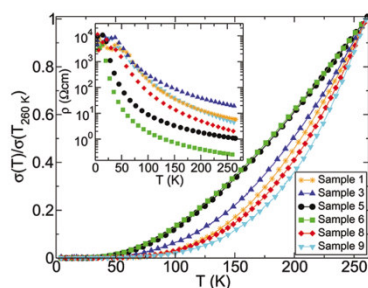


Figure 4. Temperature-dependent conductivity for selected samples 1, 3, 5, 6, 8, and 9 corresponding to Si/Pt ratios of 0, 0.4:1, 1:1, 3:2, 2.4:1, and 2.8:1. The conductivity is shown normalized to its corresponding value at 260 K. In the inset, the absolute values of the temperature-dependent resistivity for the same samples are displayed. All samples show insulating behavior at low temperatures.

crossover from Mott-type to correlated variable range hopping (VRH) and back to Mott-type VRH with growing Si/Pt ratio. For sample 3 with a Si/Pt ratio of 0.4:1, we observe Mott-type VRH in the temperature range of 66–260 K. With increasing silicon content, a transition to correlated VRH occurs for samples 5 and 6 in the temperature range of 31–260 and 28–260 K with activation temperatures of $T_0 = 3035$ and 2736 K, respectively. For even higher silicon content, Mott-type VRH is observed again for sample 8 with a Si/Pt ratio of 2.4:1 for temperatures between 73 and 260 K.

TEM Measurements. In order to determine the microstructure and crystallinity of our samples, we performed high-resolution cross-section TEM and diffraction measurements. The analyzed deposits had a nominal thickness of ~ 100 nm and were grown on a Cu TEM grid with a 30 nm thick carbon membrane using, except for the $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux, the identical deposition parameters as used for the electrical transport measurements. The $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux had to be adjusted to obtain the Si/Pt ratios of 1:1, 3:2 and 3:1 as the substrate was altered for the TEM measurements leading to a shift in the Si/Pt ratio toward higher values. In Figure 6, diffraction patterns, as well as their corresponding high-resolution cross-section TEM images, are shown for (a) the silicon-free Pt–C reference, (b) the Si/Pt ratio 1:1, (c) the Si/Pt ratio 3:2, and (d) the Si/Pt ratio 3:1.

The Pt–C reference sample (Figure 6a) shows a nanogranular structure and a diffraction pattern that is consistent with a face-centered cubic structure with a lattice constant of 3.92 \AA , in excellent agreement with recent investigations.²⁶ For increasing silicon content (Figure 6b–d), no additional reflexes occur in the diffraction patterns that would indicate a formation of a crystalline Pt–Si phase. Moreover, the diffraction patterns become more and more diffuse, indicating an

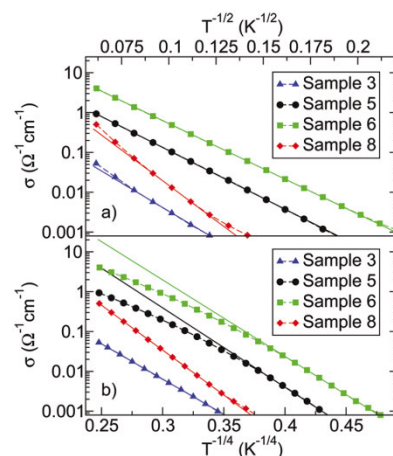


Figure 5. Electrical conductivity plotted logarithmically versus (a) $T^{-1/2}$ and (b) $T^{-1/4}$ in the temperature range from 20 to 260 K for selected samples. The solid lines correspond to linear fits of the experimental data according to eq 1 and 2. The measurements show a crossover from Mott-type to correlated VRH and back to Mott-type VRH with growing Si/Pt ratio. Linear fits indicate that (a) samples 5 and 6 follow the Mott-type $T^{-1/4}$ law and (b) samples 3 and 8 show correlated VRH of the type $T^{-1/2}$.

increasing amorphous part in the nanogranular structure. Therefore, the degree of crystallinity of the samples decreases with increasing silicon content.

The high-resolution cross-section TEM images (Figure 6a–d, right) display the granular structure of the samples. Although a qualitative structural difference for the different Si/Pt ratios is observable, the grain size cannot be determined from these TEM images.

DISCUSSION

The work presented here—the preparation of binary systems with FEBID—is for the most part uncharted territory. The growth conditions in the FEBID process are far from thermal equilibrium. Therefore, for the system Pt–Si, the central question arises which phases can be formed under these conditions. In a recent experiment by Che *et al.*, the FEBID process was applied with a gas mixture of iron pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) and $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in order to fabricate crystalline FePt alloy nanorods. A crystalline phase could only be obtained after postannealing of the samples at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h.²⁷ With our experiments on the Pt–Si binary system, we extend the FEBID technique further by simultaneously introducing two precursors $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ and $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ through two independent gas-injection systems (GIS). This method allows us to continuously tune the Si/Pt ratio in the deposits.

For sample 1, without any $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux, the deposits consist of 22% platinum and 78% carbon.

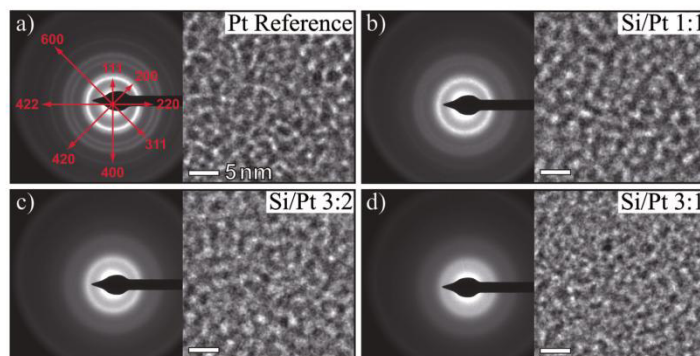


Figure 6. Selected area diffraction patterns and their corresponding high-resolution cross-section TEM images for (a) Pt reference, (b) Si/Pt ratio 1:1, (c) Si/Pt ratio 3:2, and (d) Si/Pt ratio 3:1. The platinum reference sample shows a nanogranular structure and a diffraction pattern that is consistent with fcc platinum. For increasing silicon content, the diffraction patterns become more and more diffuse, indicating an increasing amorphous part in the nanogranular structure.

If we now increase the $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux, two scenarios for the implementation of silicon into the granular structure of the Pt–C samples are conceivable. On the one hand, silicon can replace carbon in the insulating matrix, which will change the dielectric constant of the matrix and therefore increase the conductivity by influencing the intergrain tunnel coupling.²⁸ When exposed to air, weakly bonded silicon atoms or silicon atoms with unsaturated bonds in the matrix can be oxidized and form SiO or SiO_2 , leading to an increase of the oxygen content as found in the EDX measurements. On the other hand, silicon and platinum can form Pt–Si compounds, leading to a reduction of the number density of platinum nanocrystals. As Pt–Si compounds are well-known for their high conductivity, the conductivity of the samples should then increase, as well. However, which Pt–Si phases are formed will depend on the ratio of the $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ and $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ precursor flux during deposition, as well as the deposition parameters. Also an interplay of both processes is possible.

For low silicon contents up to $\sim 8\%$, the decreasing carbon content in combination with the constant platinum content and the similar curve progression of oxygen and silicon up to sample 3 (Figure 1b) strongly indicate that silicon is integrated into the carbon-rich insulating matrix without influencing the nanogranular structure. Samples with low silicon content display Mott-type VRH, which is observed in strongly disordered systems with localized states. For increasing silicon content, starting from sample 5, the qualitative curve progression of carbon, oxygen, platinum, and silicon in the EDX measurements (Figure 1b) changes significantly. Here the carbon content remains almost constant up to sample 9. In addition, for the samples exposed to air, the oxygen content decreases with increasing silicon content, showing the same

qualitative development as platinum. We now speculate that the additional silicon is not integrated into the dielectric matrix but forms a Pt–Si phase. This change in the deposits' growth behavior is supported by the observed reduction of the growth rate starting from sample 5 (Figure 2). The nonmonotonic growth rate can be interpreted as an interplay between two processes. For samples with low silicon content, the integration of silicon into the carbon-rich dielectric matrix leads to an increase in the deposits' height with a maximum of 120 nm for sample 4 due to the larger atomic radius of silicon compared to equally coordinated carbon as well as stronger oxidation effects in the presence of silicon. For samples with higher silicon content, preferentially Pt–Si compound coordinations of the atoms with increased density are formed, leading to a reduction of the growth rate. Furthermore, the observed crossover from Mott-type VRH to correlated VRH, which implies a change in the electronic structure, also supports the change in the deposits' growth behavior. Such a crossover in the electronic transport regimes from Mott to correlated VRH can be observed for materials with a low density of states²⁹ but is not expected for granular metals. Nevertheless, the formation of short-range order in the hexagonal Pt–Si coordination corresponding to the coordination in the ordered compound Pt_2Si_3 (metastable) might very well lead to an associated granular electronic density of states. This would favor the crossover to correlated VRH. This would also be consistent with the minimum resistivity observed for sample 6 and the lack of long-range crystal coherence evident in the TEM diffraction experiments. This argument is further supported by experiments from Tsauro *et al.*^{30–32} They showed that by Xe ion-beam-induced mixing of a platinum silicon interface and postannealing at 400 °C the metastable crystalline Pt_2Si_3 phase could be stabilized. Before the

annealing step, an amorphous Pt_2Si_3 alloy was formed that was then transformed into the crystalline metallic Pt_2Si_3 phase by annealing. On both sides of the stoichiometric proportion 2:3, the Pt_2Si_3 phase formation is hindered leading to the resistivity increase and change of the hopping behavior. Interestingly, at 1:1 ratio, correlated VRH is established again. Pt_1Si_1 , on the other hand, is a congruently melting intermetallic compound that shows superconductivity below 0.5 K. Here again we are led to assume that an amorphous Pt_1Si_1 precursor alloy is formed which leads to a granular electronic density of states.

In order to foster the formation of a crystalline Pt_2Si_3 phase in our FEBID experiments, we are planning to post-treat our deposits by electron-beam irradiation.

CONCLUSION

In summary, we have prepared binary systems of Pt–Si by FEBID by simultaneously using the two

precursors $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ and, for the first time, neopentasilane $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$. With growing silicon content in the deposits, electrical transport measurements reveal a crossover from Mott-type to correlated VRH for samples with the Si/Pt ratios of 1:1 and 3:2. For Si/Pt ratios greater than 3:2, the transport regime crosses over to Mott-type VRH again. Taking all experimental results into account, this behavior can be understood as being due to a development of a granularity of the electronic density of states in combination with the formation of an amorphous metallic Pt_1Si_1 and a metastable metallic Pt_2Si_3 phase leading to a maximum in the conductivity for a Si/Pt ratio of 3:2. The differing characteristics of these Si/Pt compositions are also supported by the binary Pt–Si phase diagram.³³ Future work will be directed to a thorough investigation of the properties of other binary FEBID structures, further extending the material base to magnetic alloy nanostructures.

METHODS

FEBID Deposition. The deposits were fabricated by FEBID using a dual-beam SEM/FIB microscope (FEI, Nova Nanolab 600) with a Schottky electron emitter. The microscope is equipped with several GIS. With each GIS, one precursor gas can be introduced into the chamber through a thin capillary ($\varnothing = 0.5$ mm) in close proximity to the focus of the electron beam.³⁴ The two precursors $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ and $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ were simultaneously introduced into the chamber. The Pt–Si deposits were grown between 120 nm thick Cr/Au contacts with a separation of ~ 4 μm . A lift-off process was applied for patterning using UV lithography to define the contacts, which were sputtered onto a 300 nm thick layer of SiO_2 on top of a p-doped silicon (100) substrate. During the deposition, a beam current of 930 pA and an acceleration voltage of 5 kV were applied. The area of the deposits of 1×6 μm^2 and the deposition time $\Delta t = 60$ s, pitch of 20 nm, and dwell time $t_D = 1$ μs were kept fixed for all samples. The Si/Pt ratio was altered by changing the $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ precursor flux at the focus of the electron beam, while keeping the $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ precursor flux fixed for all depositions. During the deposition process, *in situ* conductance measurements at a fixed bias voltage (10 mV) were performed using a Keithley 2400 source meter.

Transport Measurements. Electrical transport measurements in the temperature range of 1.5–260 K were performed in a ^4He cryostat equipped with a variable temperature insert in combination with a Keithley 2400 source meter. The measurements were performed in a two-probe setup with fixed bias voltage, resulting in an electrical field of 20–40 V/cm. The composition of the different deposits was analyzed by means of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) at 5 keV electron beam energy, directly after the deposition and after the electrical transport measurements and exposure of the deposits to air. To determine the resistivity for different Si/Pt ratios, the spatial dimensions of the samples were measured by AFM (Nanosurf easyScan 2) in noncontact mode.

TEM Measurements. For microstructural analysis, transmission electron microscopy (TEM, Tecnai F20) was performed at 200 kV on 1×6 μm^2 reference samples with different Si/Pt ratios and a thickness of ~ 100 nm. These were grown on a Cu TEM grid with a 30 nm thick carbon membrane. Diffraction patterns were taken to investigate the possible formation of platinum silicide nanocrystals.

Neopentasilane. In this study, we used $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ as a precursor in the FEBID process for the first time. Neopentasilane was synthesized from chlorosilanes donated by Next Step GmbH,

Germany. Other chemicals were purchased from Sigma-Aldrich. Products were characterized *via* nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) experiments using a Bruker Avance 400 spectrometer with deuterated benzene as solvent. Due to the highly pyrophoric character of the neopentasilane, the synthesis and analysis were carried out under nitrogen atmosphere using common Schlenk techniques. For the synthesis of neopentasilane, a Schlenk flask was charged with 10 g (0.018 mol) of dodecachloroneopentasilane, which was prepared according to literature.^{35–39} Forty-one milliliters (0.230 mol) of DIBAL-H was added dropwise under stirring, while the reaction flask was cooled in an ice bath. Then, the reaction was allowed to warm to room temperature and stirred for another 5 h. The product was condensed from the reaction mixture into a cooling trap (77 K) at 1 Pa, yielding 2.47 g (90%) of pure neopentasilane. The ^1H NMR signal of the four identical SiH_3 groups was found to be a singlet at 3.41 ppm; the ^{29}Si NMR signals of the primary and the quaternary silicon atoms were found to be at -89.6 and -164.2 ppm, respectively.

Acknowledgment. The authors acknowledge financial support by the NanoNetzwerkHessen (NNH), by the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) under Grant No. 0312031C and the European FP7 project "ALBICAN" under Grant No. 286146. Financial support by the Beilstein-Institut, Frankfurt/Main, Germany within the research collaboration NanoBiC is also gratefully acknowledged.

Supporting Information Available: Additional information on the experimental setup and on *in situ* conductivity measurements during growth of the samples is provided. This material is available free of charge *via* the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

- Liang, T.; Frennberg, E.; Lieberman, B.; Stivers, A. Advanced Photolithographic Mask Repair Using Electron Beams. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2005**, *23*, 3101–3105.
- Klein, K. L.; Randolph, S. J.; Fowlkes, J. D.; Allard, L. F.; Meyer, H. M.; Simpson, M. L.; Rack, P. D. Single-Crystal Nanowires Grown *via* Electron-Beam-Induced Deposition. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 345705.
- Danelon, C.; Santschi, C.; Brugger, J.; Vogel, H. Fabrication and Functionalization of Nanochannels by Electron-Beam-Induced Silicon Oxide Deposition. *Langmuir* **2006**, *22*, 10711–10715.

4. Gabureac, M.; Bernau, L.; Utke, I.; Boero, G. Granular Co-C Nano-Hall Sensors by Focused-Beam-Induced Deposition. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115503.
5. Fernández-Pacheco, A.; De Teresa, J. M.; Córdoba, R.; Ibarra, M. R.; Petit, D.; Read, D. E.; O'Brien, L.; Lewis, E. R.; Zeng, H. T.; Cowburn, R. P. Domain Wall Conduit Behavior in Cobalt Nanowires Grown by Focused Electron Beam Induced Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 192509.
6. Serrano-Ramón, L.; Córdoba, R.; Rodríguez, L. A.; Magén, C.; Snoeck, E.; Gatel, C.; Serrano, I.; Ibarra, M. R.; De Teresa, J. M. Ultrasmall Functional Ferromagnetic Nanostructures Grown by Focused Electron-Beam-Induced Deposition. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7781–7787.
7. Schwalb, C. H.; Grimm, C.; Baranowski, M.; Sachser, R.; Porrati, F.; Reith, H.; Das, P.; Müller, J.; Volklein, F.; Kaya, A.; Huth, M. A Tunable Strain Sensor Using Nanogranular Metals. *Sensors* **2010**, *10*, 9847–9856.
8. Beloborodov, I. S.; Lopatin, A. V.; Vinokur, V. M.; Efetov, K. B. Granular Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 469–518.
9. Porrati, F.; Sachser, R.; Schwalb, C. H.; Frangakis, A. S.; Huth, M. Tuning The Electrical Conductivity of Pt-Containing Granular Metals by Postgrowth Electron Irradiation. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 063715.
10. Efetov, K. B.; Tschersich, A. Transition from Insulating to Non-insulating Temperature Dependence of the Conductivity in Granular Metals. *Europhys. Lett.* **2002**, *59*, 114–120.
11. Porrati, F.; Sachser, R.; Strauss, M.; Andrusenko, I.; Gorelik, T.; Kolb, U.; Bayarjargal, L.; Winkler, B.; Huth, M. Artificial Granularity in Two-Dimensional Arrays of Nanodots Fabricated by Focused-Electron-Beam-Induced Deposition. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 375302.
12. Sachser, R.; Porrati, F.; Huth, M. Hard Energy Gap and Current-Path Switching in Ordered Two-Dimensional Nanodot Arrays Prepared by Focused Electron-Beam-Induced Deposition. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 195416.
13. Sachser, R.; Porrati, F.; Schwalb, C. H.; Huth, M. Evidence for Universal Conductance Correction in a Tunable Strongly Coupled Nanogranular Metal. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 206803.
14. Fernández-Pacheco, A.; De Teresa, J. M.; Córdoba, R.; Ibarra, M. R. Metal-Insulator Transition in Pt-C Nanowires Grown by Focused-Ion-Beam-Induced Deposition. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 174204.
15. Huth, M.; Klingenberger, D.; Grimm, C.; Porrati, F.; Sachser, R. Conductance Regimes of W-Based Granular Metals Prepared by Electron Beam Induced Deposition. *New J. Phys.* **2009**, *11*, 033032.
16. Liu, Y.; Haviland, D. B.; Nease, B.; Goldman, A. M. Insulator-to-Superconductor Transition in Ultrathin Films. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 5931–5946.
17. Markovic, N.; Christiansen, C.; Mack, A. M.; Huber, W. H.; Goldman, A. M. Superconductor-Insulator Transition in Two Dimensions. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4320–4328.
18. Frydman, A.; Naaman, O.; Dynes, R. C. Universal Transport in Two-Dimensional Granular Superconductors. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 052509.
19. Zhang, S. L.; Ostling, M. Metal Silicides in CMOS Technology: Past, Present, and Future Trends. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *28*, 1–129.
20. Chen, L. J. Metal Silicides: An Integral Part of Microelectronics. *JOM* **2005**, *57*, 24–30.
21. Botman, A.; de Winter, D. A. M.; Mulders, J. J. L. Electron-Beam-Induced Deposition of Platinum at Low Landing Energies. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2008**, *26*, 2460–2463.
22. Porrati, F.; Sachser, R.; Huth, M. The Transient Electrical Conductivity of W-Based Electron-Beam-Induced Deposits during Growth, Irradiation and Exposure to Air. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 195301.
23. Beloborodov, I. S.; Lopatin, A. V.; Hekking, F. W. J.; Fazio, R.; Vinokur, V. M. Thermal Transport in Granular Metals. *Europhys. Lett.* **2005**, *69*, 435–441.
24. Feigel'man, M. V.; Ioselevich, A. S. Variable-Range Cotunneling and Conductivity of a Granular Metal. *JETP Lett.* **2005**, *81*, 277–283.
25. Tran, T. B.; Beloborodov, I. S.; Lin, X. M.; Bigioni, T. P.; Vinokur, V. M.; Jaeger, H. M. Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076806.
26. Li, J. T.; Toth, M.; Dunn, K. A.; Thiel, B. L. Interfacial Mixing and Internal Structure of Pt-Containing Nanocomposites Grown by Room Temperature Electron Beam Induced Deposition. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 103540.
27. Che, R. C.; Takeguchi, M.; Shimojo, M.; Zhang, W.; Furuya, K. Fabrication and Electron Holography Characterization of FePt Alloy Nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 223109.
28. Huth, M. Granular Metals: From Electronic Correlations to Strain-Sensing Applications. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 113709.
29. Liu, H.; Pourret, A.; Guyot-Sionnest, P. Mott and Efros-Shklovskii Variable Range Hopping in CdSe Quantum Dots Films. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5211–5216.
30. Tsaur, B. Y.; Mayer, J. W.; Tu, K. N. Ion-Beam-Induced Metastable Pt₅Si₃ Phase I. Formation, Structure, and Properties. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5326–5333.
31. Tsaur, B. Y.; Mayer, J. W.; Graczyk, J. F.; Tu, K. N. Ion-Beam-Induced Metastable Pt₅Si₃ Phase II. Kinetics and Morphology. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5334–5341.
32. Graczyk, J. F.; Tu, K. N.; Tsaur, B. Y.; Mayer, J. W. Ion-Beam-Induced Metastable Pt₅Si₃ Phase III. Structure and Diffusion in Amorphous Pt₅Si₃. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 6772–6780.
33. Okamoto, H. Pt–Si (Platinum–Silicon). *J. Phase Equilib.* **1995**, *16*, 286–287.
34. Klingenberger, D.; Huth, M. Modular Ultrahigh Vacuum-Compatible Gas-Injection System with an Adjustable Gas Flow for Focused Particle Beam-Induced Deposition. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2009**, *27*, 1204–1210.
35. Kaczmarczyk, A.; Urry, G. A New Synthesis for Hexasilicon Tetradecachloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 751–752.
36. Kaczmarczyk, A.; Millard, M.; Urry, G. A New Pentasilicon Dodecachloride, Si₅Cl₁₂. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 186–188.
37. Kaczmarczyk, A.; Millard, M.; Nuss, J. W.; Urry, G. The Preparation and Some Properties of a New Pentasilicon Dodecachloride, Si₅Cl₁₂. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 421–425.
38. Nuss, J. W.; Urry, G. On the Structures of Pentasilicon Dodecachloride, Si₅Cl₁₂, and Hexasilicon Tetradecachloride, Si₆Cl₁₄. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 435–444.
39. Urry, G. Systematic Synthesis in Polysilane Series. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 306–312.



Fabrication and electrical transport properties of binary Co-Si nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition

F. Porrati,¹ B. Kämpken,² A. Terfort,² and M. Huth¹

¹Physikalisches Institut, Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 1, D-60438 Frankfurt am Main, Germany

²Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 7, D-60438 Frankfurt am Main, Germany

(Received 4 January 2013; accepted 18 January 2013; published online 4 February 2013)

CoSi-C binary alloys have been fabricated by focused electron beam-induced deposition by the simultaneous use of dicobaltoctacarbonyl, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, and neopentasilane, Si_5H_{12} , as precursor gases. By varying the relative flux of the precursors, alloys with variable chemical composition are obtained, as shown by energy dispersive x-ray analysis. Room temperature electrical resistivity measurements strongly indicate the formation of cobalt silicide and cobalt disilicide nanoclusters embedded in a carbonaceous matrix. Temperature-dependent electrical conductivity measurements show that the transport properties are governed by electron tunneling between neighboring CoSi or CoSi_2 nanoclusters. In particular, by varying the metal content of the alloy, the electrical conductivity can be finely tuned from the insulating regime into the quasi-metallic tunneling coupling regime. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4790320>]

I. INTRODUCTION

As industry shrinks microelectronic devices to their fundamental size limit, nanoscale fabrication techniques become essential for advances in design, processing, and material development.¹ Among the various techniques, focused electron beam induced deposition (FEBID) is receiving growing interest in research^{2–4} and industry, where it is used for masks repair and circuit editing, the latter being employed during the debug and rewire phase of prototype integrated circuits.⁵

FEBID is a direct-write technique used to prepare nanostructures.^{2–4} By interaction with the electron beam of a scanning electron microscope (SEM), the adsorbed molecules of a precursor gas injected in the SEM dissociate in a volatile part, which leaves the chamber, and in a non-volatile part, which constitutes the sample. The availability of a large number of precursors enables the preparation of samples with various chemical compositions and electrical properties such as insulators, metals, and semiconductors.² Usually, one single precursor gas is used to prepare the samples. Recently, the simultaneous use of two precursor gases has been demonstrated, opening the route to the fabrication of binary alloys of varying composition.^{6–9}

In microelectronics metal silicides, usually TiSi_2 , CoSi_2 , and NiSi , are used to prepare interconnects, ohmic contacts, Schottky diodes, gate electrodes, and diffusion barriers.¹⁰ The formation of metal silicides takes place either by deposition of a metal on silicon with successive annealing and etching (salicide process) or by co-deposition of metal and silicon with subsequent patterning (polycide process).¹¹

In this work, we fabricate Co-Si binary alloys by means of FEBID and investigate their electrical transport properties. In particular, we prepare samples with Si/Co ratios between 1 and 2, where the formation of CoSi and the CoSi_2 can be expected, according to the binary phase diagram of cobalt silicide.¹² The electrical measurements give strong

indication for the formation of the CoSi and CoSi_2 phases, which coexist inside a carbonaceous matrix.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The samples were fabricated using a dual beam SEM/FIB (FEI, Nova NanoLab 600), equipped with a Schottky electron emitter. The precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ was purchased from Alfa Aesar company, while Si_5H_{12} was synthesized from higher chlorosilanes by disproportionation, followed by reduction (see Ref. 7 for details). The precursors were injected in the SEM by means of two independent capillaries with inner diameters of 0.5 mm in close proximity to the focus of the electron beam on the substrate surface. The distance capillary-surface, about 35 mm and 8 mm for the capillaries used for $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and Si_5H_{12} , respectively, was maintained constant during the fabrication. Samples with variable chemical composition were obtained by changing the flux of Si_5H_{12} , while the one of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ was kept constant. The molecular flux at the capillary exit is estimated to be $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for Si_5H_{12} and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, respectively.²

The samples were grown on Si (p-doped)/ SiO_2 (200 nm) substrates. The contact electrodes were prepared by UV lithography with 40 nm Au/Cr. Typically, the deposits had an area of $1 \times 5 \mu\text{m}^2$ and a thickness of about $20 \div 30$ nm, as revealed by AFM measurements carried out in non-contact mode (Nanosurf, easyscan2). The samples were grown by repeatedly rastering the area of interest with a beam energy, beam current, pitch, and dwell time of 5 keV, 1.6 nA, 20 nm, and 1 μs , respectively. Energy dispersive x-ray analysis (EDX) of the samples was performed with a beam energy of 2.8 keV. The low beam energy was chosen to avoid excitation of x-ray fluorescence in the substrate material. This was verified by Monte Carlo simulations of the electron trajectories for the given thicknesses and compositions of the deposit,¹³ taking into account the thickness of the electrodes

as well, since the analysis was carried out in the region of the sample laying on the electrodes to minimize the effect of the SiO₂ substrate.

Electrical transport measurements were performed in the temperature range of 2–260 K using a variable-temperature insert mounted in a ⁴He cryostat. In particular, we carried out two-point probe measurements using a Keithley Sourceme-ter 2400 at fixed bias voltage, which resulted in an electrical field of about 25 V cm⁻¹.

III. RESULTS

In Fig. 1, we report the chemical composition of the samples, as obtained by EDX measurements after fabrication. Samples with growing Si/Co ratio were obtained by increasing the Si₅H₁₂ flux. In the range considered here, i.e., 0.97 ≤ Si/Co ≤ 2.18, the Si content increases approximately linearly between about 28 at. % and 47 at. %, while the C and O contents decrease from about 23 at. % to 15 at. %, respectively. For 1.1 ≤ Si/Co ≤ 1.6, the Co content is almost constant, i.e., about 24 at. %, and it slightly decreases for larger Si/Co ratios.

In Fig. 2, we plot the room temperature resistivity versus the Si/Co ratio. The value of the resistivity of ρ = 7 × 10³ μΩ cm is almost constant up to Si/Co = 1.5. For Si/Co > 1.6, the resistivity rapidly increases to reach 2.8 × 10⁴ μΩ cm at Si/Co = 2.2. These resistivity values are about two and three orders of magnitude higher than those of cobalt silicide layers prepared by chemical vapor deposition and electron beam evaporation, i.e., ~100 μΩ cm and ~10 μΩ cm,^{14,15} respectively.

In Fig. 3, we show the temperature-dependent conductivity measured in the range of 2–260 K. The samples with highest Si content, i.e., Si/Co equal to 2.18 and 2.03, show insulating behavior, with zero conductivity at low temperature. In Fig. 4(a), the logarithm of the conductivity σ is plotted versus T^{1/2}, which is the expected correlated variable-range-hopping behavior for insulating granular materials fabricated by FEBID.⁴ The fits show that such a behavior

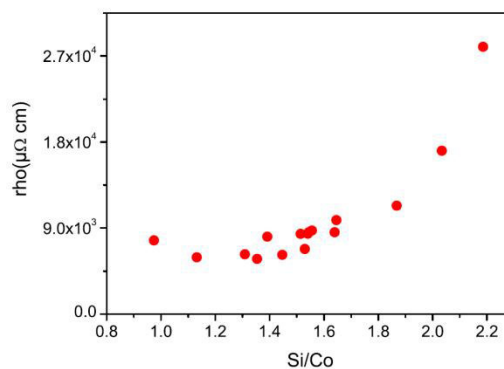


FIG. 2. Room temperature resistivity vs Si/Co ratio. The resistivity is calculated from the IV-characteristics with the support of the AFM data for the sample dimensions. The resistivity is almost constant for Si/Co ≤ 1.6. In this range, it is assumed that CoSi and CoSi₂ clusters coexist. For Si/Co > 1.6, the resistivity rapidly increases, which is attributed to the additional presence of Si atoms in the matrix, see text for details.

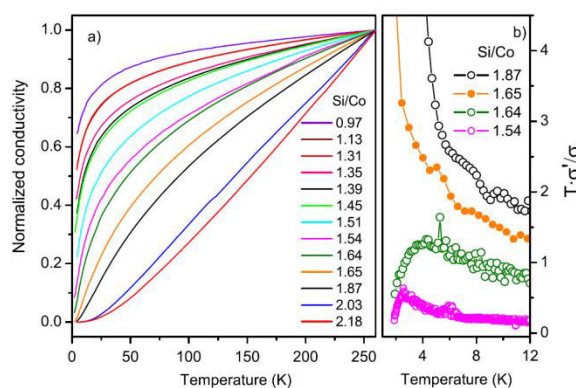


FIG. 3. Left: Temperature dependence of the conductivity normalized to its value at 260 K. Right: Logarithmic derivative of the conductivity used to study the metal-insulator transition (MIT). Samples with the highest Si content behave like insulators. For Si/Co ≤ 1.64, the samples are in the quasi-metallic tunneling regime.

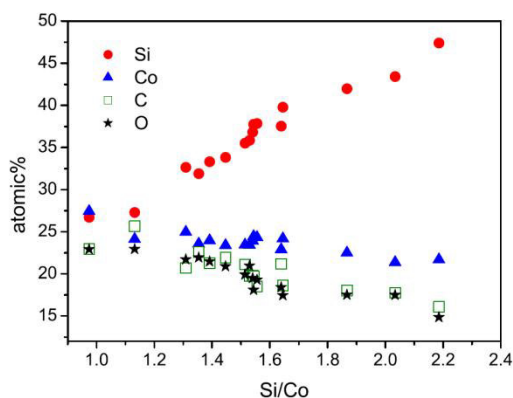


FIG. 1. EDX analysis of the composition of the samples obtained in this work using Co₂(CO)₈ and Si₅H₁₂ as precursor gases. The Si/Co ratio corresponds to the region of coexistence of CoSi and CoSi₂ in the cobalt silicide binary phase diagram, see Fig. 5.

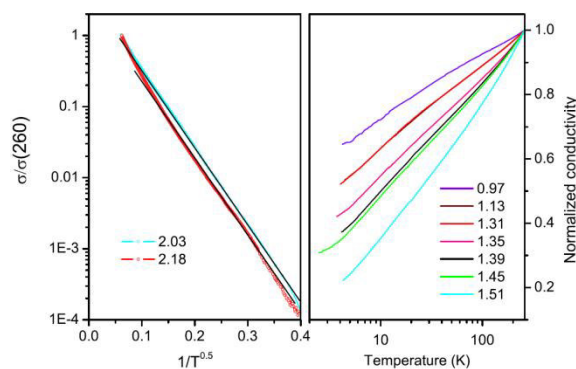


FIG. 4. Left: Logarithm of the conductivity vs. 1/T^{1/2} for the samples with highest Si content. The linear fit refers to the expected behavior for the correlated variable-range-hopping regime. Right: Normalized conductivity vs. log T. In the middle temperature range, the theory predicts a linear behavior for granular metals.¹⁶

is followed in the low and middle temperature ranges but not for high temperatures. The samples with lowest Si content, i.e., $\text{Si/Co} < 1.6$, show metallic behavior, i.e., the resistivity remains finite at low temperature. In Fig. 4(b), the conductivity is plotted versus $\log T$. Linearity is expected at low temperature in granular metals in the so called strong tunneling coupling regime.¹⁶ Recently, such a behavior has been found for Pt granular metals also at higher temperature.¹⁷ In the present experiment, the linear behavior is followed only in some temperature regimes, while it deviates from it at low and high temperatures. In Fig. 3(b), we plot the logarithmic derivative of the conductivity, i.e., $T \cdot \sigma'/\sigma$, which is used to determinate the metal-insulator transition.^{4,18} In particular, samples with Si/Co ratio equal to 1.54 and 1.64 can be classified as metallic, since $T \cdot \sigma'/\sigma \rightarrow 0$ for $T \rightarrow 0$. On the other hand, samples with Si/Co ratio equal to 1.65 and 1.86 can be classified as insulating, since $T \cdot \sigma'/\sigma$ diverge for $T \rightarrow 0$.

IV. DISCUSSION

In the phase diagram of the Co-Si binary system are known eight stable phases.¹² In the interval 30 at. % \leq Si \leq 70 at. %, see Fig. 5, they are: the Co_2Si phase with orthorhombic structure, stable either below 1320 °C ($\alpha\text{Co}_2\text{Si}$) or between 1238 °C and 1334 °C ($\beta\text{Co}_2\text{Si}$); the CoSi phase with cubic structure and congruent melting at 1460 °C; the CoSi_2 phase with cubic structure and congruent melting at 1326 °C. Between 52 at. % \leq Si \leq 66 at. % the CoSi and CoSi_2 phases coexist.

In this work, by means of the simultaneous use of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and Si_5H_{12} , we fabricate CoSi-C alloys. In particular, by tuning the relative molecular flux of the two precursors, we obtain deposits with variable chemical composition in the range of $0.97 \leq \text{Si/Co} \leq 2.18$, see Fig. 1, which corresponds to the region of coexistence of the CoSi and CoSi_2 phases. The resistivity of the FEBID samples is two/three orders of magnitude higher than that of cobalt silicide thin films,^{14,15,19} which is due to the different electronic transport mechanism. In fact, on the one hand, the

electron transport behavior of FEBID deposits is dominated by electron tunneling, as shown by the temperature-dependent electrical conductivity. Here, the electrons tunnel between neighboring metallic clusters, which are embedded in a carbonaceous matrix. On the other hand, silicide thin films behave like metals.¹⁹ In the following, we address the probable nature of the metallic particles in the FEBID samples by analyzing the EDX data and the electrical resistivity measurements.

From the EDX data, one notices that in the interval $1.1 \leq \text{Si/Co} \leq 2.2$, which includes deposits in the quasi-metallic tunneling regime (see Fig. 3), the cobalt content slightly varies between 22% and 25%. Within these percentage values, W- and Pt-based FEBID granular systems show an insulating behavior.^{17,20,21} To access the quasi-metallic tunneling regime, these systems either need to have a higher metal content or need to be post-treated by electron irradiation. Similarly, in the system under investigation the Co content is most likely too low to obtain the quasi-metallic tunneling regime. Therefore, necessarily the Si binds to the Co to form either CoSi or CoSi_2 . For the ratio Si/Co equal to 1, the metal content due to an assumed full inclusion of the Co and Si into either of the two silicides is equal to 54%, which is enough to have a quasi-metallic sample.

By increasing the Si content, two scenarios can occur: (1) The Si atoms continue to bind to the Co atoms to form either CoSi or CoSi_2 . In this case, the resistivity is not expected to change, since the formation of the two silicides would change the conductivity of the clusters, but not the all-limiting tunneling probability between them and, thus, the overall resistivity of the sample. (2) The Si atoms predominantly are becoming part of the dielectric matrix. Then the resistivity is expected to change, since the presence of the Si will change the dielectric constant of the matrix and the strength of the tunneling coupling. From our data, it is strongly suggested that the first scenario is realized for Si/Co ratios smaller than about 1.6, see Fig. 2, leading to the quasi-metallic regime. The second scenario is realized for Si/Co larger than about 1.6, leading to the insulating regime. It is interesting to note that the change of scenario is observed close to the metal-to-insulator transition (Fig. 3) and to the eutectic point of the CoSi and CoSi_2 phases, see Fig. 5.

For $\text{Si/Co} > 1$, CoSi and CoSi_2 nanoclusters coexist. In particular, we speculate that by moving from $\text{Si/Co} = 1$ towards $\text{Si/Co} = 1.64$ the number of CoSi clusters decreases to the expense of CoSi_2 , as expected by the phase diagram of Co-Si binary alloys. As said above, for $\text{Si/Co} > 1.64$ Si is embedded into the matrix, which is also confirmed by aging measurements. In particular, we measured the conductivity *in-situ* and *ex-situ* about 1 h after transfer of the chip from the SEM to the cryostat. We observed a constant conductivity for all the samples with the exception of the two samples with highest Si content, i.e., Si/Co ratio equal to 2.03 and 2.18. In that case, the conductivity decreased by about 5%-10%, which is a further indication of the presence of Si in the matrix, which reacts with oxygen during the venting procedure, and causes a reduction of the tunneling coupling.

Recently, it has been shown that the electron transport behavior of Pt-C granular composites fabricated by

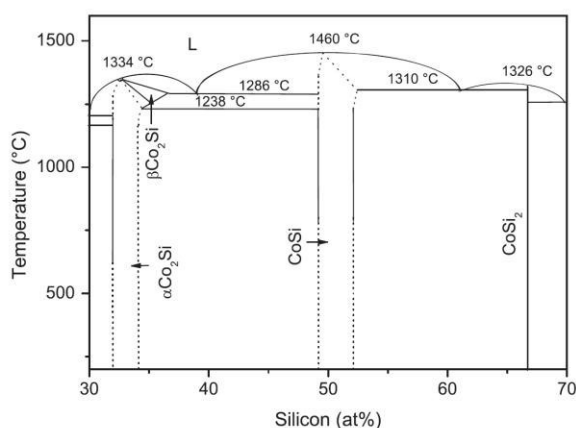


FIG. 5. Binary phase diagram for the Co-Si system for Si content 30 at. % \leq Si \leq 70 at. %. The eutectic point of the CoSi and CoSi_2 phases corresponds to 61.8 at. % Si.

FEBID follows the prediction of the theory for granular metals.^{16,17} The investigation presented here shows that CoSi-C alloys also partially follow the same theoretical prediction. Deviations are found at high temperatures for samples with the highest Si content, see Fig. 4(a), and both at high and low temperatures for the samples in the quasi-metallic regimes (Fig. 4(b)). The general behavior of the temperature dependence of the conductivity shows that the electron transport is governed by tunneling, but the deviations from the theory are such that the CoSi-C alloys cannot be considered as representative of a simple granular metal as, e.g., the Pt-C system.¹⁷ Therefore, we speculate that the samples consist of regions of low resistivity agglomerates (or clusters) of CoSi or CoSi₂ nanoparticles rather than from single CoSi or CoSi₂ nanoparticles embedded in the carbonaceous matrix.

V. CONCLUSIONS

In this work, we have investigated the electrical transport properties of CoSi-C alloys fabricated by FEBID using dicobaltoctacarbonyl, Co₂(CO)₈, and neopentasilane, Si₅H₁₂, as precursor gases.

We prepared samples with variable chemical composition, which is with Si/Co ratios in the range of $0.97 \leq \text{Si/Co} \leq 2.18$. For $\text{Si/Co} \leq 1.64$, the electrical transport is quasi-metallic, with electron tunneling between neighboring CoSi and/or CoSi₂ clusters, which coexist embedded in a carbonaceous matrix. For $\text{Si/Co} > 1.64$, additional Si atoms present in the matrix change the dielectric constant and, thus, the strength of the tunneling coupling so that the samples are insulating.

In view of a possible utilization of this material for nanotechnology applications, it is desirable to reduce the resistivity by about two orders of magnitude. This may be reached by either increasing the Co content, moving towards the Co₂Si phase, or reducing the quantity of carbon in the matrix by means of some purification techniques like post-growth electron-irradiation^{9,17,20} or annealing.²²

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support by the Beilstein-Institut, Frankfurt/Main, Germany, within the research collaboration *NanoBiC*.

- ¹S. E. Thompson and S. Parthasarathy, *Mater. Today* **9**(6), 20 (2006).
- ²I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 1197 (2008).
- ³W. F. Van Dorp and C. W. Hagen, *J. Appl. Phys.* **104**, 081301 (2008); S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **31**, 55 (2006).
- ⁴M. Huth, F. Porrati, C. Schwalb, M. Winhold, R. Sachser, M. Dukic, J. Adams, and G. Fantner, *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 597 (2012).
- ⁵*Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams*, edited by I. Utke, S. Moshkalev, and P. Russell (Oxford University Press, Oxford, 2012).
- ⁶R. C. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo, W. Zhang, and K. Furuya, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 223109 (2005).
- ⁷M. Winhold, C. H. Schwalb, F. Porrati, R. Sachser, A. S. Frangakis, B. Kämpken, A. Terfort, N. Auner and M. Huth, *ACS Nano* **5**, 9675 (2011).
- ⁸L. Bernau, M. Gabureac, R. Erni, and I. Utke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 8880–8884 (2010).
- ⁹F. Porrati, E. Begun, M. Winhold, C. H. Schwalb, R. Sachser, A. S. Frangakis, and M. Huth, *Nanotechnology* **23**, 185702 (2012).
- ¹⁰L. J. Chen, *JOM* **57**, 24 (2005).
- ¹¹J. P. Gambino and E. G. Colgan, *Mater. Chem. Phys.* **52**, 99 (1998).
- ¹²*Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, edited by H. Okamoto (ASM International, 2000).
- ¹³Casino (Monte Carlo simulation of electron trajectories in solids) v2.42. Available at www.gel.usherbrooke.ca/casino.
- ¹⁴G. J. M. Dormans, G. J. B. M. Meekes, and E. G. J. Staring, *J. Cryst. Growth* **114**, 364 (1991).
- ¹⁵G. Ottaviani, K. N. Tu, P. Psaras, and C. Nobili, *J. Appl. Phys.* **62**, 2290 (1987).
- ¹⁶I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, and K. B. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 469 (2007).
- ¹⁷R. Sachser, F. Porrati, C. H. Schwalb, and M. Huth, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 206803 (2011).
- ¹⁸A. Möbius, *Phys. Rev. B* **40**, 4194 (1989).
- ¹⁹F. Nava, K. N. Tu, E. Mazzega, M. Michelini, and G. Queirolo, *J. Appl. Phys.* **61**, 1085 (1987).
- ²⁰F. Porrati, R. Sachser, C. H. Schwalb, A. S. Frangakis, and M. Huth, *J. Appl. Phys.* **109**, 063715 (2011).
- ²¹M. Huth, D. Klingenberg, Ch. Grimm, F. Porrati, and R. Sachser, *New J. Phys.* **11**, 033032 (2009).
- ²²A. Botman, J. J. L. Mulders, and C. W. Hagen, *Nanotechnology* **20**, 372001 (2009).

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Untersuchungen zur Herstellung höherer Silane für die Si-CVD

selbstständig angefertigt, mich keiner anderen Hilfsmittel als den darin angegebenen bedient habe und dass insbesondere schriftliche Entlehnungen nicht stattgefunden haben, soweit sie in dieser Arbeit nicht ausdrücklich als solche gekennzeichnet sind.

Frankfurt am Main, 30. September 2014

Britta Kämpken

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Britta Kämpken
Anschrift: Am Holzweg 32
65843 Sulzbach
Telefon: 0151-65100601
E-mail Adresse: kaempken@chemie.uni-frankfurt.de
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Geburtsdaten: 11.01.1985 in Bad Soden am Taunus
Familienstand: Ledig
Hobbys: Modelleisenbahn, Brettspiele

Berufliche Erfahrung

Mai 2010 - heute: Wissenschaftliche Mitarbeiterin der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Terfort mit dem Ziel der Promotion an der Goethe Universität Frankfurt am Main
März 2009: Aushilfskraft innerhalb der Öffentlichkeitsarbeit der Dechema, Gesellschaft für Technik und Biotechnologie e. V.
Nov. 2008 – Feb. 2009: Wissenschaftliche Hilfskraft im Bereich der Chemie-Didaktik

Akademische Laufbahn

2014: Abschluss der Doktorarbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur Herstellung höherer Silane für die Si-CVD“
2010 - 2014: Promotionsstudium in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Terfort, Institut für anorganische und analytische Chemie, Goethe Universität Frankfurt am Main, Spezialisierung: Oberflächenmodifikation und -analytik
2010: Abschluss der Diplomarbeit mit dem Titel „Darstellung von Neopentachlor und –hydrosilan sowie deren Polymerisationsreaktionen“, Betreuung durch Prof. Dr. Terfort und Prof. Dr. Auner
2007 – 2008: Auslandssemester in Neuseeland, Praktika im Bereich der organischen Synthese an der Victoria University in Wellington und Umweltanalytik an der Massey University in Palmerston North
2004 – 2010: Hochschule, Studium Chemie, Goethe Universität, Frankfurt am Main, Diplom (Abschluss „sehr gut“)

Schulische Ausbildung

1995 - 2004: Gymnasium, Albert-Einstein Schule, Schwalbach am Taunus, Abitur (Abschluss „gut“)
2001 - 2002: Auslandsaufenthalt mit Schulbesuch, Feilding Agricultural Highschool, Neuseeland
1991 - 1995: Grundschule, Cretschmarschule, Sulzbach (Taunus)

Nebentätigkeiten

Feb. 2002 - Feb. 2003	Mitglied des Hausaufgabenhilfeteams der Albert-Einstein Schule
Feb. 2002 - Feb. 2011	Private Nachhilfelehrerin in den Fächern Französisch, Englisch, Deutsch, Mathematik und Chemie
Apr. 2006 - Apr. 2007	Studentenjob als Kellnerin in der Gaststätte „Zum Rühl“

Sprachkenntnisse

Englisch	Verhandlungssicher (Merit of English Skills, Feilding Agricultural High School)
Französisch	gute Kenntnisse
Italienisch	Grundkenntnisse
Schwedisch	Grundkenntnisse

Sonstige Kenntnisse

EDV	Microsoft Office Word, Microsoft Office Excel, Microsoft Office Power Point, Open Office, Origin, Adobe Photoshop, Corel Draw, Chemdraw, Mestrec, Top Spin, Xcalibur
Datenbanken	SciFinder, Web of Knowledge, Reaxys
Analytik	AFM, REM, EDX, TXRF, IRRAS, Ellipsometrie, SPR, Optische Mikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, NMR, GPC, GC/MS, LC/MS, MALDI-TOF, ESI-MS, UV/Vis, IR,
Sonstiges	Sachkundenachweis nach §5 des Chemikaliengesetzes, Reinraum Erfahrung, Führerschein Klasse B

Ehrenamtliche Tätigkeiten

Seit Feb. 2012	Ersthelfer der Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Terfort
Seit Apr. 2010	Sicherheitsberater der Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Terfort
Apr. 1999 - Jan. 2001	Ehrenamtliche Mitarbeit in der evangelischen Gemeindebücherei Sulzbach (Taunus)

Britta Kämpken

Sulzbach 30.09.2014