

EXCITAÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO DAS MOLÉCULAS DE $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 2,3,4$). II. CAMADA INTERNA: Si 2p E C 1s**M. L. M. Rocco, G. G. B. de Souza**Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - 21949-900
Rio de Janeiro - RJ**C. A. Lucas**

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFF - Morro do Valonguinho - Centro - 24210-140 - Niterói - RJ

Recebido em 12/9/94; aceito em 12/1/95

Angle-resolved electron energy-loss spectra have been measured for the $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 2,3,4$) molecules in the 100 - 350 eV energy range. The spectra have been obtained at 1 keV incident energy, with an energy resolution of about 0.8 eV and in an angular range of 2.0 to 7.0 degrees. The core-level excitation bands can be associated to transitions to Rydberg and valence states. Based on the behavior of the excitation spectra as a function of the scattering angle, the bands observed in the silicon 2p region for the three molecules studied are considered to be associated predominantly with dipole-allowed processes.

Keywords: methylchlorosilanes; electron energy loss spectroscopy; inner shell.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de perda de energia de elétrons constitui-se numa técnica poderosa para o estudo de transições eletrônicas em átomos e moléculas, tanto na região de valência, onde os espectros são nitidamente moleculares, quanto na região de camada interna, quando são característicos dos átomos componentes das moléculas, permitindo assim uma análise elementar das substâncias em estudo¹⁻³. Atualmente, apenas dois tipos de técnica experimental possibilitam a obtenção de espectros de excitação eletrônica numa faixa espectral tão ampla: a espectroscopia de fotoabsorção com o emprego da radiação síncrotron e a espectroscopia de perda de energia de elétrons. No primeiro caso, utiliza-se a radiação emitida por elétrons ou pósitrons circulando a velocidades relativísticas em anéis de armazenamento⁴. A radiação síncrotron assim produzida constitui-se numa distribuição contínua e intensa de fótons, sendo sintonizada com o emprego de monocromadores adequados⁵. O emprego desta radiação possibilita a obtenção de espectros de fotoabsorção numa ampla faixa de comprimentos de onda.

Em certas condições experimentais, o espectro obtido com a técnica de impacto de elétrons se assemelha ao espectro óptico. Uma vantagem desta técnica em relação à técnica de fotoabsorção consiste entretanto na possibilidade de excitação de processos tanto permitidos quanto proibidos por dipolo elétrico. Tais resultados podem ser obtidos através do estudo do comportamento angular dos espectros de excitação eletrônica obtidos através do espalhamento de elétrons¹⁻³. Dentro deste contexto, nosso grupo vem desenvolvendo trabalho pioneiro no estudo do comportamento angular de transições eletrônicas em átomos e moléculas⁶.

Como parte de um estudo sistemático dos processos de excitação a estados discretos e do contínuo de moléculas contendo o átomo de silício⁷, analisamos neste trabalho a região de excitação de elétrons das camadas $L_{II,III}(2p)$ dos átomos de silício e cloro e da camada K (1s) do átomo de carbono das moléculas de tetrametilsilano (TMS), trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano. Neste estudo utilizou-se um espectrômetro de impacto de elétrons, que trabalha na região do ultravioleta de vácuo e de raios-x, podendo cobrir uma faixa de energia de excitação de até 500eV⁸. Parte da motivação deste trabalho

está relacionada ao interesse intrínseco na caracterização dos processos de excitação, ionização e fragmentação destas moléculas, muito menos estudadas que suas congêneres contendo o átomo de carbono. Compostos voláteis de silício também apresentam grande importância tecnológica, sendo frequentemente utilizados como precursores na obtenção de Si, SiO_2 e SiC, na área de microeletrônica⁹.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de perda de energia de elétrons foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de impacto de elétrons descrito anteriormente^{6,8}, que consiste basicamente de um canhão de elétrons, um sistema de injeção de amostras, um dispositivo de posicionamento angular, um analisador eletrostático do tipo Möllenstedt¹⁰ e um detector do tipo multiplicador de elétrons (Spiraltron, Galileo Electro Optics). A câmara de espalhamento está acoplada a um sistema de alto vácuo, obtendo-se uma pressão base da ordem de 10^{-6} Torr. Este espectrômetro trabalha com a técnica de feixes cruzados⁸, que consiste em se fazer colidir perpendicularmente um feixe gasoso da substância em estudo e um feixe de elétrons bem colimado e de energia pré-determinada. Após a colisão, os elétrons espalhados são separados em energia pelo analisador de velocidades de elétrons e detectados pelo multiplicador de elétrons. Os pulsos gerados pelo detector passam por um sistema de amplificação, discriminação e contagem, sendo então armazenados na memória de um microcomputador.

Durante a aquisição de dados variou-se a energia do analisador Möllenstedt, cobrindo-se uma faixa de perda de energia de 100 a 350eV, enquanto que a energia do canhão de elétrons e a tensão do detector foram mantidas fixas em 1000 eV e 2800V, respectivamente. Os espectros cobriram uma faixa angular de 2,0 a 7,0 graus, com uma resolução em energia em torno de 0,8eV (canhão de elétrons e analisador).

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em fase gasosa, na pressão de trabalho de $6,0 \times 10^{-5}$ Torr. A pureza das amostras foi verificada através de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo (Balzers, modelo QMG 311), acoplado à câmara de espalhamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são mostrados espectros de excitação eletrônica das moléculas de tetrametilsilano (TMS), trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano no ângulo de espalhamento de 5,0 graus, cobrindo uma região de energia de excitação de 100 a 350eV. Estes espectros fornecem uma visão de conjunto das regiões correspondentes às excitações de camada interna dos átomos de silício (camada 2p, 2s), cloro (camada 2p) e carbono (camada 1s), mostrando a potencialidade da técnica de impacto de elétrons no que diz respeito ao estudo da excitação eletrônica de elétrons de camadas internas bem como à análise elementar de substâncias voláteis.

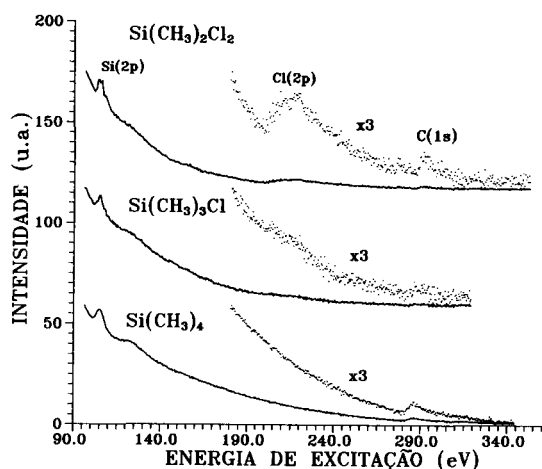


Figura 1. Espectros de excitação eletrônica das moléculas de tetrametilsilano (TMS), trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano no ângulo de espalhamento de 5,0 graus, cobrindo a região de camada interna dos átomos de silício, cloro e carbono.

Uma primeira análise destes espectros revela a presença de bandas bem intensas para as três regiões de energia estudadas neste trabalho. Na região da camada $L_{II,III}(2p)$ do silício, ao se passar da molécula de TMS para a de dimetildiclorosilano, observa-se um desdobramento gradativo das bandas abaixo do potencial de ionização, que varia de 106 a 108eV^{11,12}, ao se reduzir a simetria da molécula envolvida ($T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v}$), conforme esperado¹³. Dessa forma, devido à quebra de simetria dos orbitais degenerados, espera-se um número maior de transições permitidas para a molécula de dimetildiclorosilano. Pode-se observar além disso um deslocamento para menores energias das bandas presentes nos espectros das moléculas de $Si(CH_3)_2Cl_2 \rightarrow Si(CH_3)_4$, indicando uma diminuição da carga efetiva do átomo de silício com a substituição de átomos de cloro por grupamentos metila, o que é esperado, uma vez que estes grupos são menos eletronegativos que o átomo de cloro.

Acima do potencial de ionização observa-se, em todos os casos, uma banda larga localizada em torno de 125eV, classificada como uma ressonância de forma, pois a posição em energia e a largura desta ressonância dependem da forma do potencial molecular ao qual está sujeito o elétron que sofreu o processo de excitação¹⁴. Esta ressonância já havia sido descrita¹⁵ para a molécula de TMS, sendo entretanto apresentada pela primeira vez no presente artigo para as moléculas de trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano. As energias de transição obtidas experimentalmente na região da camada $L_I(2s)$ do silício aparece com menor nitidez, coerentemente com o baixo valor de seção de choque esperado para a excitação desta camada interna¹⁵.

Em torno de 205eV, observa-se uma banda extremamente

Tabela 1. Energias de transição (eV) obtidas experimentalmente para as moléculas de tetrametilsilano (TMS), trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano na região da camada 2p do silício.

	I	II	PI ^{11,12}	III
Tetrametilsilano	105,5		106,02	124
Trimetilclorosilano	105,4		106,95	125
Dimetildiclorosilano	104,0	105,7	108,09	126

larga, associada à excitação da camada 2p do cloro. Esta aparece de forma mais nítida para a molécula de dimetildiclorosilano. A forma qualitativa e a posição em energia desta banda apresentam ótima concordância com o espectro de cloro das moléculas de HCl e Cl₂ medidos por Ninomiya et al.¹⁶ e por Shaw et al.¹⁷, respectivamente. O espectro da camada 2p do cloro constitui-se num conjunto de transições a estados de valência e de Rydberg bem como de ressonâncias de forma, que não puderam ser totalmente resolvidas devido à limitação experimental na resolução em energia observada neste trabalho.

O espectro de excitação de elétrons da camada K (1s) do carbono caracteriza-se por uma banda intensa em torno de 290 eV seguida de uma ressonância de forma. A primeira banda foi atribuída por Sodhi et al.¹⁵, no caso da molécula de TMS, a uma transição de Rydberg, $C 1s \rightarrow 4p$. Esta atribuição foi feita baseando-se na grande semelhança com o espectro correspondente para a molécula de metano. Acreditamos que esta atribuição possa ser estendida ao espectro da camada 1s do carbono das demais moléculas estudadas.

O estudo da variação angular dos espectros de excitação eletrônica da molécula de TMS (Si 2p), obtidos por impacto de elétrons, fornece resultados que são mostrados na Figura 2 para os ângulos de espalhamento de 2,0, 4,0 e 6,0 graus. Estes espectros são caracterizados por uma banda intensa, centrada em 105,5 eV e abaixo portanto do potencial de ionização da molécula, situado em 106,02eV^{11,12}, e uma banda bastante larga localizada acima deste potencial e centrada em 124eV. A banda que ocorre abaixo do potencial de ionização compreende provavelmente transições a diferentes estados discretos (de valência e de Rydberg) e tem sido objeto de discussão por vários autores^{13,15,18-22}.

Fomichev et al.¹³ obtiveram espectros de fotoabsorção da camada 2p do silício para a série $Si(CH_3)_xCl_{4-x}$ ($x = 0 \rightarrow 4$), usando radiação de "bremsstrahlung", na faixa de energia de excitação de 100 a 114eV. Estes autores sugerem que as estruturas observadas

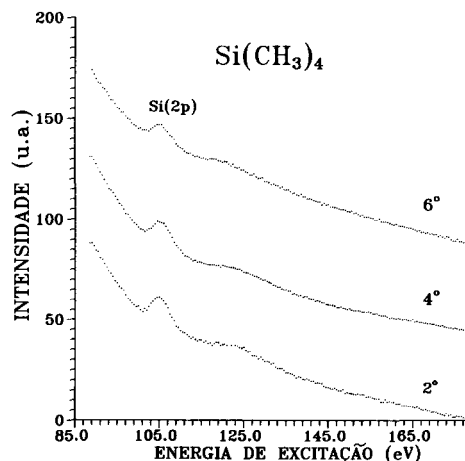


Figura 2. Espectros de excitação eletrônica da molécula de tetrametilsilano (TMS) nos ângulos de espalhamento de 2,0 a 6,0 graus.

nos espectros dos clorometilsilanos são devidas a transições a estados de valência virtuais destas moléculas, desdobrados pelo acoplamento spin-órbita esperado para a camada 2p do silício (da ordem de 0,6eV).

Robin¹⁸, analisando os espectros de fotoabsorção obtidos por Fomichev et al.¹³, sugere que as transições observadas para a molécula de TMS são decorrentes da excitação de elétrons da camada 2p do átomo de silício a estados de Rydberg. O primeiro pico em 103,15eV corresponde à transição 2p → 4s, primeiro estado de Rydberg. A transição 2p → 3d foi observada em 104,15eV, com um valor do termo de 1,68eV. Estas bandas possuem um segundo componente, deslocado de cerca de 0,6 eV, correspondente ao acoplamento spin-órbita, esperado para esta camada interna.

O único trabalho conhecido utilizando a técnica de impacto de elétrons foi realizado por Sodhi et al.¹⁵ para a molécula de TMS. Estes autores sugerem que a banda localizada em torno de 105eV na molécula de TMS está associada a transições a uma mistura de estados de valência (simetria a_1 e t_2) e estados de Rydberg. Utilizando os valores aproximados dos defeitos quânticos e a fórmula de Rydberg, $T = 13,6/(n-\delta)^2$ (eV), estes autores obtiveram os seguintes valores do termo para as transições a estados de Rydberg: 4s (3,40eV), 4p (2,36eV), 5s e 3d (1,51eV), 5p (1,18eV) e 4d (0,85eV). De posse dos potenciais de ionização e dos valores das energias de transição, foram feitas as atribuições aos estados de Rydberg correspondentes.

Ainda para a molécula de TMS, Bodeur et al.¹⁹ assinalam a importância do efeito de distorção da geometria de moléculas no estado excitado, com a conseqüente quebra da degenerescência dos estados eletrônicos envolvidos (efeito Jahn-Teller). Estes autores atribuem as estruturas observadas, abaixo do potencial de ionização no espectro de fotoabsorção do TMS, à transição de elétrons 2p do silício ao estado de valência de simetria t_2 do grupo de ponto T_d da molécula de TMS. Este estado entretanto se desdobra devido à quebra de simetria $T_d \rightarrow C_{2v}$ (efeito Jahn-Teller) em três componentes de simetria a_1 , b_1 e $b_2(C_{2v})$, que por sua vez se desdobram devido ao acoplamento spin-órbita, dando origem a seis estruturas. A presença destas seis estruturas foi confirmada pelos trabalhos de fotoionização de Morin et al.^{20,21}, no qual o rendimento total de íons foi medido em função da energia fotônica, na região da camada 2p do silício. Devido à limitação em resolução, não nos foi possível observar todas estas seis estruturas no espectro da Fig. 2. A banda larga observada acima do potencial de ionização e centrada em 124eV é atribuída de modo unânime a uma ressonância de forma^{15,19,22}.

A obtenção de espectros a diferentes ângulos de espalhamento permite inferir sobre a possível presença de transições proibidas nos espectros de perda de energia de elétrons¹⁻³. O fato de não termos observado, neste trabalho, um aumento na intensidade relativa de qualquer pico com o aumento do ângulo de espalhamento, conforme mostrado na Fig. 2, pode servir como uma indicação de que a região estudada é dominada por processos permitidos opticamente.

No caso das moléculas de trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano, o único resultado disponível é o estudo de fotoabsorção de Fomichev et al.¹³, que entretanto cobre somente uma parte da camada 2p do silício (100 a 114eV). Estes autores atribuem todas as bandas observadas abaixo do potencial de ionização como decorrentes de transições a estados de valência. Na figura 3 são mostrados os espectros de excitação eletrônica da camada 2p do silício para a molécula de trimetilclorosilano nos ângulos de espalhamento de 3,0, 5,0 e 7,0 graus. Tem-se que para uma energia do feixe incidente de 1 keV, já a 3,0° a transferência de momento associada à excitação do silício 2p é significativamente diferente de zero, o que implicaria na possibilidade de observação de transições proibidas. O fato dos espectros, na faixa angular estudada, não diferirem de modo significativo dos espectros obtidos com o

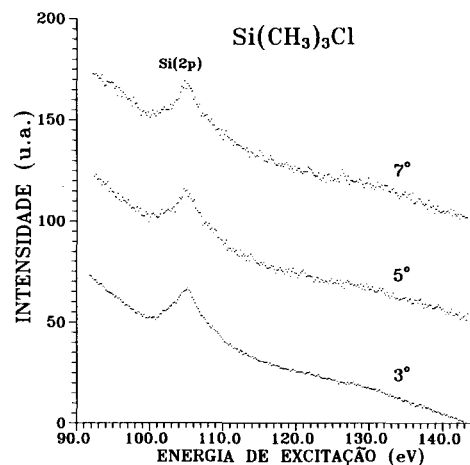


Figura 3. Espectros de excitação eletrônica da molécula de trimetilclorosilano nos ângulos de espalhamento de 3,0 à 7,0 graus.

emprego de fótons ou com elétrons a pequenos ângulos, sugere que processos proibidos são muito pouco intensos também para esta molécula.

A dificuldade na caracterização do caráter valência/Rydberg para as diversas bandas presentes nos espectros das moléculas estudadas neste trabalho indica a necessidade da realização de cálculos teóricos voltados para esta finalidade.

CONCLUSÃO

Espectros de excitação eletrônica das moléculas de tetrametilsilano (TMS), trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano foram obtidos na faixa de energia de 100 a 350eV utilizando-se a técnica de impacto de elétrons. De forma geral, o estudo da variação angular dos espectros mostrou que ocorre uma forte predominância de processos de excitação permitidos por regras de seleção dipolares. Os poucos resultados encontrados na literatura para as regiões de camada interna das moléculas de trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano cobrem entretanto uma faixa de energia de até 114eV somente, que não compreende as ressonâncias de forma nem a região de excitação da camada 2p do cloro e 1s do carbono. A possibilidade de ampliar esta faixa de energia bem como investigar o possível caráter permitido/proibido das transições com a utilização da técnica de impacto de elétrons permitiu dessa forma a realização de um estudo mais abrangente dos processos de excitação e ionização na região de camada interna das moléculas de TMS, trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FINEP pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS

1. Trajmar, S.; *Acc. Chem. Res.* (1980), **13**, 14.
2. Brion, C. E.; Hamnett, A.; *Adv. Chem. Phys.* (1981), **45**, 1.
3. King, G. C.; Read, F. H.; *Atomic Inner-Shell Physics*, Plenum Publishing Corporation; England (1985).
4. Koch, E.-E.; *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. Ia e Ib, North Holland; Amsterdam (1983); Ebashi, S.; Koch, M.; Rubenstein, E.; *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. IV, North Holland; Amsterdam (1991).
5. Kunz, C.; *Synchrotron Radiation, Techniques and Applications*, Springer-Verlag; Berlin (1979); Marr, G.V.; *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. II, North Holland; Amsterdam (1987).

6. Bielschowsky, C. E.; de Souza, G. G. B.; Lucas, C.A.; Boechat Roberty, H. M.; *Phys. Rev.* (1988), **A38**, 3405; Souza, A. C. A.; de Souza, G. G. B.; *Phys. Rev.* (1988), **A38**, 4488; de Souza, G. G. B.; Bielschowsky, C.E.; Lucas, C. A.; Souza, A. C. A.; *Phys. Rev.* (1990), **A42**, 1363; Boechat Roberty, H. M.; Bielschowsky, C. E.; de Souza, G.G.B.; *Phys. Rev.* (1991), **A44**, 1694; Boechat Roberty, H. M.; de Souza, G. G. B.; *J. Phys. B* (1992), **25**, 4641; de Miranda, M. P.; Bielschowsky, C. E.; Boechat Roberty, H. M.; de Souza, G. G. B.; *Phys. Rev.* (1994), **A49**, 2399.
7. de Souza, G. G. B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* (1989), **90**, 7071; Lablanquie, P.; e Souza, A.C. de A.; de Souza, G.G.B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* (1989), **90**, 7078; Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G.G.B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 5228; Rocco, M. L. M.; de Souza, G. G. B.; Lucas, C. A.; Quintella, C. M.; *Quím. Nova* (1995), **18**, 255.
8. de Souza, G. G. B.; e Souza, A. C. de A.; *J. Phys. E* (1985), **18**, 1037.
9. Foord, J. S.; Jackman, R. B.; *Chem. Phys. Lett.* (1984), **112**, 190; Jackman, R. B.; Ebert, H.; Foord, J.S.; *Surf. Sci.* (1986), **176**, 183.
10. Peixoto, E. M. A.; de Souza, G.G.B.; Santos, M. C. A.; *Optik* (1979), **53**, 405.
11. Drake, J. E.; Riddle, C.; Glavincevski, B.; Gorzelska, K.; Henderson, H. E.; *Inorg. Chem.* (1978), **17**, 2333.
12. Drake, J. E.; Riddle, C.; Coatsworth, L.; *Can. J. Chem.* (1975), **53**, 3602.
13. Fomichev, V. A.; Zimkina, T. M.; Vinogradov, A. S.; Evdokimov, A. M.; *J. Struct. Chem.* (1970), **11**, 626.
14. Dehmer, J. L.; *J. Chem. Phys.* (1972), **56**, 4496.
15. Sodhi, R. N. S.; Daviel, S.; Brion, C. E.; de Souza, G. G. B.; *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* (1985), **35**, 45.
16. Ninomiya, K.; Ishiguro, E.; Iwata, S.; Mikuni, A.; Sasaki, T.; *J. Phys. B* (1981), **14**, 1777.
17. Shaw, D. A.; Cvejanovic, D.; King, G. C.; Read, F. H.; *J. Phys. B* (1984), **17**, 1173.
18. Robin, M. B.; Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Academic Press; New York (1974).
19. Bodeur, S.; Nenner, I.; Millie, P.; *Phys. Rev. A* (1986), **34**, 2986.
20. Morin, P.; de Souza, G. G. B.; Lablanquie, P.; Nenner, I.; *Phys. Rev. Lett.* (1986), **56**, 131.
21. Morin, P.; Photophysics and Photochemistry above 6 eV, Elsevier Science Publishers B.V.; (1985).
22. Bozek, J.D.; Tan, K.H.; Bancroft, G.M.; Tse, J.S.; *Chem. Phys. Lett.* (1987), **138**, 33.