

# Zur Photoionisation und Ionenfragmentation von SF<sub>4</sub>

Photoionization and Ion Fragmentation of SF<sub>4</sub>

H.-W. Jochims, E. Rühl und H. Baumgärtel\*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 33, Takustraße 3

Z. Naturforsch. **44b**, 13–16 (1989); eingegangen am 29. August 1988

Threshold Photoelectron Spectra, Absorption Spectra, Photoionization Mass Spectra,  
Break Down Graphs, Bond Energy

The ionization potentials of sulfurtetrafluoride have been measured using threshold photoelectron spectroscopy and compared with theoretical calculations. The decay of SF<sub>4</sub><sup>+</sup> has been studied by photoionization mass spectrometry and photoion-photoelectron coincidence. The break-down graphs reveal competing decay processes. Bond dissociation energies in SF<sub>4</sub><sup>+</sup> have been calculated.

## Einleitung

Im Gegensatz zu SF<sub>6</sub>, über das einige Photoionisationsuntersuchungen bereits vorliegen [1], sind von SF<sub>4</sub> nur die Photoelektronenspektren bekannt [2], obwohl diese Verbindung ebenfalls in der Halbleitertechnologie von Interesse ist. Massenspektroskopische Untersuchungen [3] beschränken sich auf Elektronenstoßanregung und erlauben daher nur begrenzte Aussagen über die Energetik des Zerfalls des Moleküls und die Verteilung konkurrierender Zerfallsreaktionen untereinander. Insbesondere kann nicht entschieden werden, von welchem Elektronenzustand des Moleküls ein Zerfall ausgeht. Dagegen kann durch Verknüpfung massenspektroskopischer und elektronenspektroskopischer Informationen in einer Koinzidenzmessung die relative Zerfallswahrscheinlichkeit des Moleküls (break-down) in Abhängigkeit von der Ionenanregungsenergie direkt gemessen werden.

## Experimenteller Teil

Die Experimente wurden mit Synchrotronstrahlung des Elektronenspeicherrings BESSY durchgeführt, welche im Energiebereich zwischen 7–25 eV mit einem 1m-Monochromator (McPherson 225) spektral zerlegt und in den Formationsraum eines Quadrupolmassenfilters geführt wurde [4].

Die Aufnahme der Photoionen-Photoelektronen-Koinzidenzkurven (break down graphs) erfolgte mit einem Flugzeitmassenspektrometer (Eigenbau), das

mit einem Threshold-Elektronenfilter kombiniert wurde (Abb. 1). Unter Koinzidenzschaltung von Ionenflugzeit- und Elektronenzählimpuls werden bei verschiedenen Anregungsenergien Massenspektren aufgenommen. Die aus dem Photoionisationsprozeß resultierenden Ionen und Elektronen werden in einem schwachen Feld (5 V/cm) in entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Die Elektronen durchlaufen eine feldfreie Driftstrecke und werden nach dem „steradiancy“-Prinzip [5] energieselektiert; da Elektronen mit Geschwindigkeitstransversalkomponenten nicht durch die Austrittsblende fliegen, werden nur Elektronen nachgewiesen, die bei der Photoionisation annähernd ohne kinetische Energie entstehen und wenige höherenergetische Elektronen, die zufällig längs der Achse des Elektronenspektrometers fliegen. Der Impuls des Elektronendetektors dient als Startsignal für die Flugzeitmessung der Ionen, deren Laufzeit durch das Ionenspektrometer umgekehrt proportional  $\sqrt{m}$  ist. Die Häufigkeitsverteilung der nach Laufzeiten geordneten Koinzidenzergebnisse, die mit Hilfe eines Zeitamplitudenkonver-

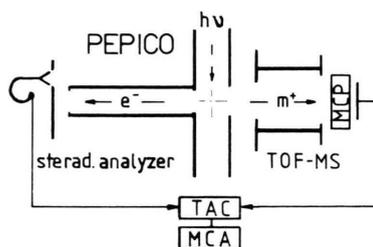


Abb. 1. Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz (PEPI-CO), bestehend aus Elektronenfilter (steradiancy analyzer) und Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS), deren Zeitdifferenz durch Wandlung in Spannungsimpulse (TAC) von einem Vielkanalanalysator (MCA) registriert wird.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Baumgärtel.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932-0776/89/0100-0013/\$ 01.00/0

ters (TAC) gemessen wird, entspricht der Ionenzerfallswahrscheinlichkeit bei einer definierten Energie des Mutterions (break-down-Kurven).

Das Elektronenfilter kann unabhängig vom Ionennachweis zur Aufnahme von Threshold-Elektronenspektren verwendet werden. Dabei wird im Gegensatz zur konventionellen HeI-Photoelektronenspektroskopie die Anregungswellenlänge variiert. Auf diese Weise werden auch Photoelektronen mit  $E_{\text{kin}} \approx 0$  detektiert, die indirekt durch Autoionisation hochliegender Neutralzustände (superexcited states) entstehen. Sie machen sich häufig durch Signale bemerkbar, die zwischen den Banden des HeI-Photoelektronenspektrums liegen.

Das Absorptionsspektrum wurde mit Hilfe einer bereits früher beschriebenen Anordnung [6] aufgenommen.

Reines Schwefeltetrafluorid wurde uns freundlicherweise von Prof. H. Willner überlassen. Das Massenspektrum zeigte, daß es praktisch frei von Verunreinigungen, insbesondere SO<sub>2</sub> war.

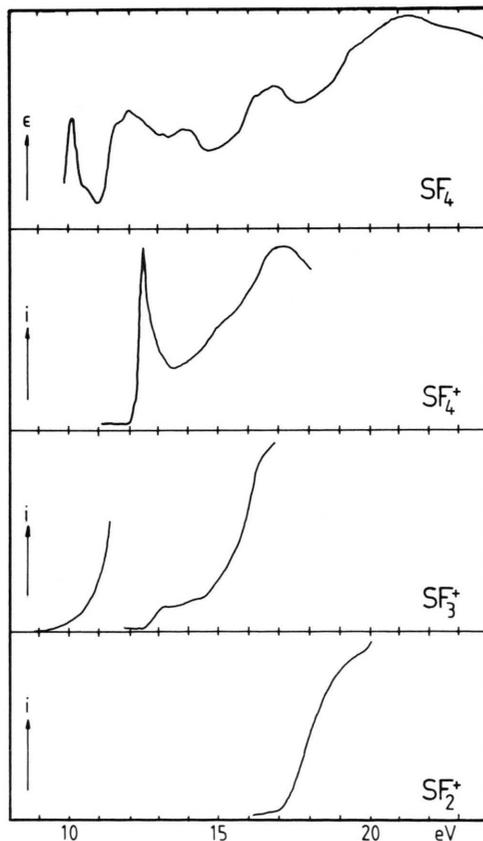


Abb. 2. Photoabsorptions- und -ionisationsspektren von SF<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

## Ergebnisse und Diskussion

In den Abbildungen 2, 3 und 4 sind das Threshold-Photoelektronenspektrum, das Absorptionsspektrum und die Photoionenausbeutekurven sowie die break-down-Kurven dargestellt.

Alle Messungen wurden mit ca. 0,2 nm Auflösung registriert, im Bereich des Paarbildungsprozesses (9–11 eV) betrug die optische Auflösung lediglich 0,8 nm.

Abb. 2 zeigt das Absorptionsspektrum im Bereich von 10–24 eV. Gegenüber dem in einer Elektronenenergieverlustmessung aufgenommenen Spektrum [7] treten nur geringfügige Unterschiede auf. In Verbindung mit den vertikalen Ionisierungsenergien erscheint eine Deutung der ausgeprägten Maxima als Rydbergübergänge plausibel. Die Absorptionsmaxima und ihre Zuordnung sind in Tab. Ia zusammengefaßt. Tab. Ib enthält die vertikalen Ionisierungsenergien, die mit Nullvoltphotoelektronenspektroskopie bestimmt wurden, und zum Vergleich Ergebnisse aus den He–I-Photoelektronenspektren [2].

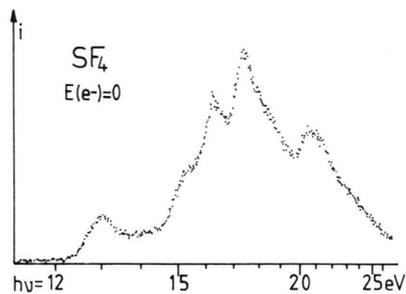


Abb. 3. Threshold-(Nullvolt-)Elektronenspektrum von SF<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Photonenwellenlänge.

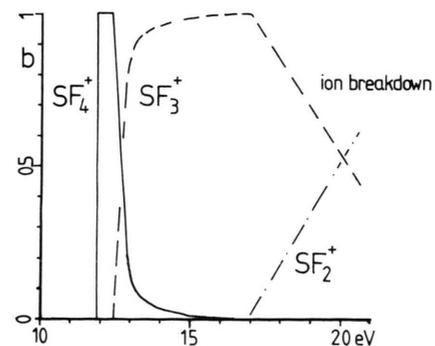


Abb. 4. Normierte Ionenzerfallsfunktion (ion break-down curve) von SF<sub>4</sub><sup>+</sup> in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

Tab. I. Bandenlage und Zuordnung der Übergänge des Absorptionsspektrums (a) und Photoelektronenspektrums (b) von SF<sub>4</sub>.

a) Absorptionsspektrum			
Übergang [eV]	Termwert [eV]	Zuordnung	
10,1	2,9	$n_s(A_1)$	→ 4s
10,6 (sh)	2,4	$n_s(A_1)$	→ 4p
12,1	3,0	$nF_1$	→ 4s
12,6	2,5	$nF_1$	→ 4p
13,8	3,6	$nF_2, \sigma_{sF}$	→ 4s

b) Photoelektronenspektrum			
Ip(vert) [eV] <sup>a</sup>	Zuordnung <sup>a</sup>	Ip(vert) [eV] <sup>b</sup>	Zuordnung <sup>b</sup>
13,0	7a <sub>1</sub>	12,85	$n_s(^2A_1)$
15,2	2a <sub>2</sub> , 4b <sub>1</sub>	15,07	$nF_1$
16,2	6a <sub>1</sub> , 4b <sub>2</sub>	15,8	$nF_2$
17,4	3b <sub>1</sub> , 3b <sub>2</sub> , 5a <sub>1</sub> , 1a <sub>2</sub>	17,23, 17,7	$\sigma_{s-F}$
20,6	4a <sub>1</sub> , 2b <sub>1</sub> , 2b <sub>2</sub> , 3a <sub>1</sub>	18,3, 19,5	$\sigma_{s-F}$

<sup>a</sup> Nullvoltphotoelektronenspektren, Zuordnung [2a];  
<sup>b</sup> He-I-Photoelektronenspektren [2b].

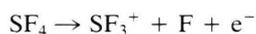
Das adiabatische Ionisierungspotential und die Auftrittspotentiale der Fragmentierungsprozesse sind in Tab. II zusammengefaßt.

Der Vergleich des Nullvoltphotoelektronenspektrums (Abb. 3) mit dem He-I-Photoelektronenspektrum [2] zeigt auffallende Intensitätsunterschiede im Bereich 15–20 eV, die sich auf die Autoionisation von hochangeregten neutralen Molekülzuständen zurückführen lassen. Die eindeutige Klassifizierung der Elektronenbanden (Tab. Ib) ist, abgesehen von der Zuordnung der ersten Bande zu einem nichtbindenden d-Orbital des Schwefels, noch nicht gesichert [2].

Tab. II. Auftrittspotentiale und Bildungsenthalpien der beobachteten Kationen.

Reaktion	AP [eV]	$\Delta H_f(\text{Kation})$ [kJ/mol]
SF <sub>4</sub> → SF <sub>4</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	11,90	384
SF <sub>4</sub> → SF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	9,00	355
SF <sub>4</sub> → SF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + F + e <sup>-</sup>	12,40	355
SF <sub>4</sub> → SF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2F + e <sup>-</sup>	16,90	710

Für das Studium des Zerfallsprozesses ist neben dem Auftrittspotential der Fragmente der Verlauf der „break down“-Kurven (Abb. 4) von besonderem Interesse. SF<sub>3</sub><sup>+</sup> wird insbesondere in der dissoziativen Ionisation



ab 12,40 eV gebildet. Bereits bei etwa 13,5 eV wird der vollständige Zerfall der SF<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen erreicht. Ab 16,9 eV wird SF<sub>2</sub><sup>+</sup> gebildet, dieser Zerfallskanal konkurriert mit der SF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Bildung.

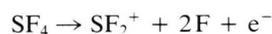
Neben der dissoziativen Ionisation wird der Paarbildungsprozeß



mit dem Auftrittspotential 9,00 eV beobachtet. Die Differenz der Auftrittspotentiale dieser Prozesse beträgt 3,40 eV; die sehr gute Übereinstimmung dieser Differenz mit der Elektronenaffinität von Fluor (3,399 eV [8]) erlaubt den Schluß, daß Überschußenergie bei beiden Prozessen keine Rolle spielen sollte.

Anhand thermochemischer Betrachtungen berechnet man  $\Delta H_f(\text{SF}_4^+) = 384$  kJ/mol und  $\Delta H_f(\text{SF}_3^+) = 355$  kJ/mol, wenn man  $\Delta H_f(\text{SF}_4) = -763$  kJ/mol [9] und  $\Delta H_f(\text{F}) = 78,91$  kJ/mol [9] zugrunde legt. Die S–F-Bindungsenergie in SF<sub>4</sub><sup>+</sup> beträgt 50 kJ/mol (0,5 eV), die S–F-Bindungsenergie in SF<sub>4</sub> dagegen 354 kJ/mol (3,6 eV) [9]. Mit diesem Wert erhält man  $\Delta H_f(\text{SF}_3) = -488$  kJ/mol [9]. Die Differenz der Bildungsenthalpien von SF<sub>3</sub><sup>+</sup> und SF<sub>3</sub> liefert ein IP(SF<sub>3</sub>) ≤ 8,7 eV.

Basierend auf dem Auftrittspotential (16,90 eV) der Reaktion



berechnet man  $\Delta H_f(\text{SF}_2^+) = 710$  kJ/mol. In Verbindung mit  $\Delta H_f(\text{SF}_2) = -297$  kJ/mol [9] ergibt sich daraus ein Ionisierungspotential von 10,4 eV. Dieser Wert ist mit dem photoelektronenspektroskopisch bestimmten adiabatischen Ionisierungspotential von SF<sub>2</sub> = 10,08 eV [10] zu vergleichen; man kommt zu dem Schluß, daß bei der Bildung von SF<sub>2</sub><sup>+</sup> aus SF<sub>4</sub> 31 kJ/mol Überschußenergie in den Fragmenten auftritt. Dieser Befund wird bei Mehrfachfragmentierungen öfter beobachtet. Unter Berücksichtigung der Überschußenergie, d. h. mit  $\Delta H_f(\text{SF}_2^+) = 679$  kJ/mol läßt sich für die Dissoziationsenergie der S–F-Bindung in SF<sub>3</sub><sup>+</sup> der Wert 4,2 eV angeben, der die Stabilität von SF<sub>3</sub><sup>+</sup> verständlich macht. Aus den Literaturwerten  $\Delta H_f(\text{SF}_3)$  und  $\Delta H_f(\text{SF}_2)$  [12] leitet sich für die Bindungsenergie in SF<sub>3</sub> der Wert D(F<sub>2</sub>S–F) = 2,8 eV [9] ab.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] J. Berkowitz, Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy, Academic Press, New York (1979); M. Sasanuma, E. Ishiguro, T. Hayaisha, H. Masuko, Y. Morioka, T. Nakajima und M. Nakamura, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **12**, 4057 (1979).
- [2] a) A. H. Cowley, M. Lattman und M. L. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4074 (1979);  
b) H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon und B. Solouki, *Angew. Chem.* **91**, 1008 (1979).
- [3] D. L. Hildenbrand, *J. Phys. Chem.* **77**, 897 (1973); O. Glemser, A. Müller, D. Böhler und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 184 (1968).
- [4] K. Rademann, H.-W. Jochims und H. Baumgärtel, *J. Phys. Chem.* **89**, 3459 (1985).
- [5] W. B. Peatman, T. B. Borne und E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 492 (1969).
- [6] E. Rühl, H.-W. Jochims und H. Baumgärtel, *Can. J. Chem.* **63**, 1949 (1985).
- [7] S. Bodeur und A. P. Hitchcock, *Chem. Phys.* **111**, 467 (1987).
- [8] H. Hotop und W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 540 (1975).
- [9] J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 1 (1987).
- [10] D. M. DeLeeuw, U. Mooyman und C. A. DeLange, *Chem. Phys.* **34**, 287 (1978).