

# Chemische Reaktionen bei der Herstellung von Lichtwellenleitern für die optische Datenfernübertragung

Von Michael Binnewies\*, Marion Jerzembeck und Andreas Kornick

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine der modernen Hochtechnologien, die sich in den letzten Jahren rasant entwickelt hat, ist die Glasfasertechnik. Sie liefert Glasfasern für Beleuchtungszwecke und für die optische Übertragung analoger und digitaler Daten mit hoher Übertragungsdichte. Die technischen Anforderungen an Glasfasern für die Datenübertragung, die Lichtwellenleiter, sind außerordentlich, werden aber von der Industrie bereits weitgehend erfüllt. Pro Jahr werden derzeit etwa 4 Millionen Faserkilometer im Wert von ca. 800 Millionen DM produziert (davon etwa 10 % in der Bundesrepublik Deutschland). Bei der Herstellung von Lichtwellenleitern laufen zahlreiche chemische Prozesse ab. Der Kenntnisstand über diese Reaktionen steht jedoch im krassen Gegensatz zur stetig und zunehmend geforderten Qualität und den steigenden Produktionsmengen der Fasern. In dieser Übersicht wird versucht, auf der Basis von Literaturangaben und eigenen Untersuchungen ein Bild vom vielfältigen Reaktionsgeschehen bei diesem technischen Prozeß zu entwerfen.

## 1. Einleitung

Die Bedeutung der Übertragung von analogen und insbesondere digitalen Signalen mit hoher räumlicher und zeitlicher Informationsdichte ist in den vergangenen Jahren rasant angewachsen. Klassischen metallischen Leitern sind bezüglich der maximal übertragbaren Informationsdichte physikalische Grenzen gesetzt. Wesentlich höhere Informationsdichten sollten sich im Prinzip durch optische Kommunikationsmittel erreichen lassen. Voraussetzungen für möglichst effektive Informationsübertragung durch Licht sind:

1. Leistungsstarke Sender
2. Materialien zur schnellen Modulation der Lichtwellen
3. Übertragungsmedien, die modulierte Lichtwellen über weite Strecken mit möglichst geringer Dämpfung übertragen können
4. Empfindliche und schnelle Lichtdetektoren

Die wissenschaftlichen Fortschritte in der Festkörperchemie und -physik der letzten zwei Jahrzehnte haben ganz entscheidend zur Entwicklung, Herstellung und insbesondere zum Verständnis der Materialien zur Lichtwellenmodulation sowie von Sender und Detektoren beigetragen. Im Gegensatz dazu, nämlich weitgehend empirisch (jedoch keineswegs weniger effektiv!), wurde das Übertragungsmedium, der Lichtwellenleiter, zu einer beispielhaften technischen Perfektion gebracht. Die Bezeichnung empirisch bezieht sich nicht auf die lange bekannten *physikalischen* Grundlagen dieser Technologie, sondern auf die bei der Herstellung der Lichtwellenleiter ablaufenden, außerordentlich vielfältigen *chemischen* Reaktionen. Ein solch empirisches Vorgehen bei der Entwicklung einer Technologie ist in der Geschichte jedoch keineswegs einmalig. Das wohl bekannteste Beispiel ist die Geschichte der Metallurgie, in deren Anfängen es unseren Vorfahren schon vor vielen tausend Jahren gelang, ohne das geringste chemische Verständnis (geschweige denn mit Kenntnis des Boudouard-Gleichgewichts) aus oxidischen

Erzen und Kohle Metalle zu erschmelzen. Das ketzerische Fazit dieser Betrachtung könnte sein: *Es geht auch ohne Forschung*. Bei vielen technisch hergestellten Materialien gilt berechtigterweise auch heute das Hauptinteresse der Wissenschaftler dem Material selbst, aber nur in untergeordnetem Maß dem Weg seiner Entstehung. Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der Entstehungsgeschichte eines Stoffes werden häufig nur empirisch untersucht, ohne die chemischen Mechanismen seiner Bildung zu erforschen und verstehen zu lernen.

### 1.1. Das physikalische Prinzip des Lichtwellenleiters

Es ist nicht Anliegen dieses Aufsatzes, die physikalischen Hintergründe der Lichtfortpflanzung in Lichtwellenleitern im Detail zu erläutern, sondern die chemischen Vorgänge bei deren Herstellung zu beleuchten. Um jedoch zu verstehen, warum Chemie hier überhaupt notwendig ist, erscheint ein kurzer Blick auf das physikalische Prinzip<sup>[1]</sup> unerlässlich.

Trifft ein Lichtstrahl in einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_1$  unterhalb eines bestimmten Einfallswinkels auf ein Medium mit einem geringeren Brechungsindex  $n_2$  ( $n_1 > n_2$ ), so tritt Totalreflexion ein, d.h. der Lichtstrahl kann das Medium 1 nicht verlassen. Gelingt es also, einen transparenten Stab herzustellen, der aus einem Kern mit dem Brechungsindex  $n_1$  und einer Hülle mit dem Brechungsindex  $n_2$  besteht, so wird Licht, das an einer Seite des Stabs in dessen Kern eintritt, an der anderen Seite wieder austreten, ohne auf diesem Weg den Stab seitwärts verlassen zu können. Dies gilt auch, wenn der Stab gekrümmt ist. Ein solcher Stab ist leicht herzustellen, indem man auf einen Glasstab ( $n_1$ ) ein Glasrohr ( $n_2$ ) aufschmilzt. Ein derartiger Rohling kann problemlos zu einem dünnen Faden gezogen werden, ohne daß sich das Brechungsindexprofil nennenswert verändert, d.h. die optischen Eigenschaften bleiben also erhalten. Bei einer so hergestellten Faser, der sogenannten Stufenindexfaser, ändert sich der Brechungsindex stufenförmig entlang des Faserdurchmessers (Abb. 1 a), was zu einem prinzipiellen Nachteil führt, der eine hohe Übertragungs-

[\*] Prof. Dr. M. Binnewies, Dipl.-Chem. M. Jerzembeck, Dipl.-Chem. A. Kornick  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

dichte verhindert: die Dispersion (Einzelheiten siehe<sup>[2]</sup>). Dabei ist einer der wesentlichen Punkte, daß Lichtimpulse, die in einen Lichtwellenleiter eintreten, unterschiedliche Laufzeiten haben können. Ein Impuls, der exakt parallel zur Faserachse eintritt, wird die Faser im Idealfall ohne Reflexion wieder verlassen können (Linearität der Faser vorausgesetzt); ein Impuls, der häufig reflektiert wird, legt einen längeren Weg zurück, und verläßt somit den Faden mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung. Dies führt zu einer Verbreiterung des austretenden Signals im Vergleich zum eintretenden und damit zu einer prinzipiell verringerten Übertragungsdichte. Diese Laufzeitunterschiede lassen sich ganz erheblich reduzieren, wenn der Verlauf des Brechungsindex über den Faserdurchmesser nicht stufenförmig ist, sondern von der Fasermitte bis zur Grenzfläche nach einer bestimmten, berechenbaren, parabolischen Funktion kontinuierlich abnimmt (Abb. 1 b). Hier wird der Lichtimpuls, der in der

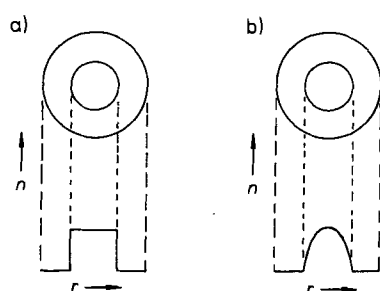


Abb. 1. Schematische Darstellung des Brechungsindexverlaufs entlang des Faserdurchmessers a) bei Stufenindexfasern, b) bei Gradientenfasern.

Fasermatte ohne Reflexion passieren kann, durch den höheren Brechungsindex und die dadurch geringere Lichtgeschwindigkeit derart verlangsamt, daß Laufzeitunterschiede weitgehend ausgeglichen werden. Solche Fasern nennt man Gradientenfasern. Aus naheliegenden Gründen können sie nicht durch einfaches Verschmelzen eines Stabs mit einem Rohr erhalten werden.

## 2. Herstellung von Gradientenfasern nach dem Innenbeschichtungsverfahren

Geraume Zeit versuchte man die Herstellung von Gradientenfasern, indem man auf die Innenseite eines Quarzglasrohres immer höherbrechende, glasbildende Pulver-

schichten aufbrachte und diese anschließend mit dem Quarzrohr verschmolz. Das so präparierte Rohr ließ man zu einem Stab zusammenschmelzen und zog diesen zur Glasfaser aus. Dieses Verfahren konnte jedoch nicht zur technischen Reife entwickelt werden.

Heutige, wesentlich erfolgreichere Verfahren bedienen sich der Abscheidung höherbrechender, glasbildender Oxide aus der Gasphase. Als Ausgangsmaterial dient ein Rohr aus hochreinem Quarzglas (Außendurchmesser ca. 3 cm, Länge ca. 2 m). Durch dieses, während des Prozesses rotierende Rohr leitet man einen Sauerstoffstrom, der mit  $\text{SiCl}_4$ -Dampf beladen ist. Diesem Gasstrom werden, exakt dosiert und zeitlich nach einem genauen Programm veränderbar, Dotierungsstoffe wie  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{POCl}_3$  hinzugemischt<sup>[3]</sup>. Die Reaktion des Sauerstoffs mit den leichtflüchtigen Halogeniden oder Oxyhalogeniden der Elemente Silicium, Germanium, Bor und Phosphor führt (nach Aufbringen der notwendigen Aktivierungsenergie) zur Bildung der Oxide, die sich in fester Form auf der Innenseite des Rohrs abscheiden und bei hohen Temperaturen mit diesem verschmelzen. Abbildung 2 zeigt ein Bild aus der industriellen Praxis. Das Gas-

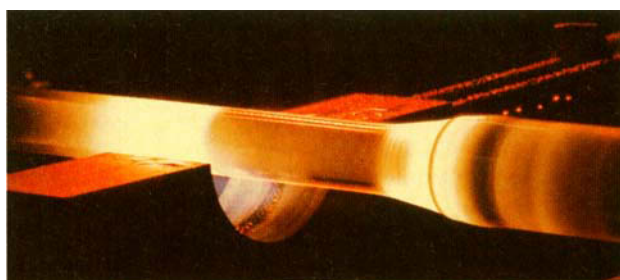


Abb. 2. Herstellung der Vorform für Lichtwellenleiter. Dargestellt ist ein rotierendes Quarzglasrohr, das vom Reaktionsgemisch durchströmt wird. Das Rohr wird von Knallgasbrennern erhitzt, die während des mehrstündigen Prozesses parallel zur Drehachse des Rohres bewegt werden, um so auf der gesamten Rohrlänge eine gleichmäßige Abscheidung zu erreichen.

gemisch tritt von links in das Quarzrohr ein und wird durch eine Batterie von Knallgasbrennern erhitzt. Die Abscheidung der Feststoffe erfolgt in und unmittelbar hinter der Heizzone.

Durch Variation der Konzentration an zugemischten Dotierungsstoffen ist der Brechungsindex der abgeschiedenen Schichten einzustellen und zeitlich kontinuierlich zu verändern. Mit diesem CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) ist es möglich, das gewünschte Brechungsindexprofil zu erhalten. Anschließend schmilzt man bei hohen Temperatu-



*Michael Binnewies wurde 1947 in Hagen/Westfalen geboren. 1966 nahm er nach dem Abitur das Chemiestudium an der Universität Münster auf. Diplom- und Doktorarbeit wurden im Anorganisch-chemischen Institut in der Arbeitsgruppe von Harald Schäfer durchgeführt. Nach der Promotion im Jahre 1973 beschäftigte er sich einige Jahre mit der Entwicklung von massenspektrometrischen Meßtechniken zur Untersuchung chemischer Transportreaktionen. Seine derzeitigen Forschungsinteressen sind Hochtemperaturreaktionen, Plasmachemie sowie Halogenverbindungen der Halb- und Nichtmetalle. Nach einem Forschungsaufenthalt am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (1979), kehrte er nach Münster zurück und habilitierte sich 1985. Im Jahre 1988 folgte er dem Ruf auf eine Professur an der Universität Freiburg.*

ren das Rohr zu einem Stab zusammen und zieht aus dieser Vorform eine Faser, in der das ursprünglich aufgebrachte Brechungsindexprofil erhalten bleibt. Eine solche Vorform liefert etwa 50 km Lichtwellenleiter. Abbildung 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Stirnfläche einer solchen Faser. Deutlich erkennbar sind die abgeschiedenen Schichten im höherbrechenden Kern der Faser.

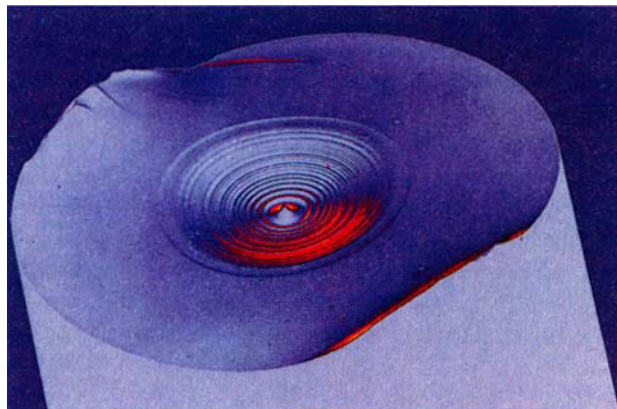


Abb. 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Stirnfläche eines Lichtwellenleiters. Der Außendurchmesser der Faser beträgt ca. 120  $\mu\text{m}$ .

Die Aktivierung der gewünschten chemischen Reaktionen kann entweder thermisch ( $T > 1300\text{ K}$ ) oder durch Anwendung eines nichtisothermen Plasmas erfolgen.

### 3. Chemische Reaktionen

Die beim CVD-Verfahren ablaufenden chemischen Reaktionen scheinen einfach [Gl. (a)–(d)]. Alle Reaktionen sind exotherm, die Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind auch bei hohen Temperaturen größer als 1 (außer bei (b)),  $\Delta G^\circ$  ist negativ (außer bei (b) oberhalb 1200 K). In Tabelle 1 sind beispielhaft einige Zahlenwerte angeführt. Bei den Reaktionen (a)–

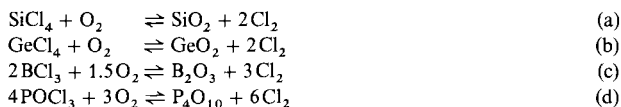
Tabelle 1. Ausgewählte thermodynamische Daten der Reaktionen (a)–(d).

Reaktion	$\Delta H_{298}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S_{298}^\circ$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$K_{1000}$	$K_{1500}$	$\Delta G_{1200}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
(a)	-242.7 [4]	-40.1 [4]	$3.8 \times 10^{10}$	$2.3 \times 10^6$	-194.6
(b)	-79.9 [4, 5]	-67.8 [4, 5]	4.3	0.17	1.5
(c)	-456.9 [4, 5]	-165.1 [4, 5]	$1.7 \times 10^{15}$	$1.9 \times 10^7$	-258.8
(d)	-770.7 [4]	-349.9 [4]	$9.6 \times 10^{21}$	1.45	-350.8

(d) und bei allen anderen Reaktionen in CVD-Verfahren werden Feststoffe aus der Gasphase, aus molekularen Stoffen also, abgeschieden. Der Aufbau dieser Feststoffe ist durch ein dreidimensional unendliches Gitter gekennzeichnet, wobei es für die weitere Diskussion keine Rolle spielt, daß sich die hier angesprochenen Oxide nicht in kristalliner Form, sondern glasartig abscheiden. Der Reaktionsverlauf dieser Vorgänge kann nicht so einfach sein, wie es die Gleichungen (a)–(d) erscheinen lassen. Eine Reihe von grundsätzlichen Fragen ist damit verbunden: Auf welche Weise erfolgt der Aufbau eines festen Stoffes aus einer Gasphase

(oder auch aus einer Lösung oder Schmelze)? Werden nachweisbare Zwischenstufen durchlaufen, und wenn ja, welche sind dies? Wie sind die thermodynamischen Verhältnisse? Wie erfolgt die Keimbildung aus der Gasphase? Wie definiert man die Grenze zwischen einem Feststoff und einem Molekül? Fragen dieser Art werden derzeit an einfacheren Systemen wie Metaldämpfen (Clusterbildung in Molekularstrahlen) von vielen Arbeitsgruppen bearbeitet und diskutiert.

Wenden wir uns den oben angeführten chemischen Reaktionen der Nichtmetallhalogenide und Oxyhalogenide von Silicium, Germanium, Bor und Phosphor zu, und versuchen wir auf einige der gestellten Fragen eine Antwort zu finden.



#### 3.1. Die Reaktionen von $\text{SiCl}_4$ und $\text{GeCl}_4$ mit $\text{O}_2$

Lange bevor die scheinbar einfachen Umsetzungen von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{GeCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  technisch relevant waren, wurden sie bereits untersucht. So berichten *Friedel* und *Ladenburg* im Jahre 1868 über die Bildung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  in einem mit Koks beheizten Porzellanrohr<sup>[6]</sup>. Gemische höhermolekularer Chlorsiloxane erhielten auf ähnliche Weise *Troost* und *Hautefeuille* einige Jahre später<sup>[7, 8]</sup>. Weitere Untersuchungen dieser Reaktion bestätigten und ergänzten die alten Ergebnisse<sup>[9, 10]</sup>. In jüngerer Zeit wurde eine ganze Reihe zusätzlicher Chlorsiloxane beschrieben<sup>[11–13]</sup> und teilweise strukturell charakterisiert<sup>[11]</sup>. Gemeinsam ist all diesen Arbeiten, daß die beschriebenen Verbindungen bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei hohen Temperaturen (um 1300 K) oder aber bei Gasentladungen (Plasma) erhalten wurden, also bei ähnlichen Reaktionsbedingungen, die für die Technologie der Herstellung von Lichtwellenleiter eine so entscheidende Rolle spielt. In Tabelle 2 sind die heute bekannten Chlorsiloxane aus plasmachemisch und thermisch induzierten Reaktionen zusammengestellt. Offenkundig verläuft also die Reaktion (a) keineswegs

Tabelle 2. Beobachtete Chlorsiloxane bei der plasmachemisch oder thermisch aktivierten Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$ .

Formel	plasmachemisch	thermisch	Formel	plasmachemisch	thermisch
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	[12, 13]	[6], [9–13]	$\text{Si}_4\text{O}_5\text{Cl}_6$	[12, 13]	
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	[12, 13]	[10–13]	$\text{Si}_5\text{O}_6\text{Cl}_8$	[12, 13]	[7, 8]
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	[12, 13]	[10–13]	$\text{Si}_6\text{O}_8\text{Cl}_8$		[11, 13]
$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$	[12, 13]	[10, 12]	$\text{Si}_8\text{O}_7\text{Cl}_{10}$	[13]	[11, 13]
$\text{Si}_6\text{O}_5\text{Cl}_{14}$	[12, 13]	[10]	$\text{Si}_7\text{O}_8\text{Cl}_{12}$		[13]
$\text{Si}_7\text{O}_6\text{Cl}_{16}$	[12]	[10]	$\text{Si}_7\text{O}_9\text{Cl}_{10}$		[13]
$\text{Si}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$	[12, 13]	[11–13]	$\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_{10}$		[12]
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$	[12, 13]	[9–13]	$\text{Si}_3\text{OCl}_8$	[12]	
$\text{Si}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$	[12, 13]	[11, 12]	$\text{Si}_4\text{OCl}_{10}$	[12]	
$\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_{12}$	[12, 13]	[12]	$\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}$	[12]	
$\text{Si}_7\text{O}_7\text{Cl}_{14}$	[12]		$\text{Si}_5\text{O}_3\text{Cl}_{12}$	[12]	

unter direkter Bildung und Abscheidung von festem  $\text{SiO}_2$ , sondern wesentlich komplexer. Wie kann man die Bildung dieser Vielzahl von Verbindungen verstehen? Beginnen wir mit einer Betrachtung ihres Aufbaus. Hierzu ist es sinnvoll,

die Vielzahl der in Tabelle 2 angeführten Siloxane in Gruppen einzuteilen:

Gruppe 1:  $\text{Si}_n\text{O}_{n-m}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 3-5$ ,  $m = 2, 3$ )

Gruppe 2:  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 2-7$ )

Gruppe 3:  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n = 3-7$ )

Gruppe 4:  $\text{Si}_n\text{O}_{n+m}\text{Cl}_{2n-2m}$  ( $n = 4-8$ ,  $m = 1-3$ )

Die auf diese Weise klassifizierten Siloxane (1-4) unterscheiden sich voneinander durch den Sauerstoffgehalt, der von 1 nach 4 zunimmt. Dies hat Konsequenzen für den Aufbau der Verbindungen:

Gruppe 1: Aus der Zusammensetzung dieser Siloxane läßt sich schließen, daß Si-Si-Bindungen auftreten müssen<sup>[13]</sup>. Diese Verbindungen sind nur bei plasmachemisch aktivierten Reaktionen beobachtet worden. Für die folgende Diskussion sind sie nicht von Bedeutung.

Gruppe 2: Diese häufig vorkommenden Verbindungen sind kettenförmig aufgebaut<sup>[11, 14, 15]</sup>, wobei die Si-Atome über Sauerstoff verbrückt sind.

Gruppe 3: Diese Moleküle haben meist geschlossene, monocyclische Strukturen, jedoch sind auch hier monocyclische Anordnungen mit  $\text{OSiCl}_3$ -Substituenten bekannt<sup>[11]</sup>. Die Molekülstruktur von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  wurde im Kristall bestimmt<sup>[16]</sup> (Abb. 4).

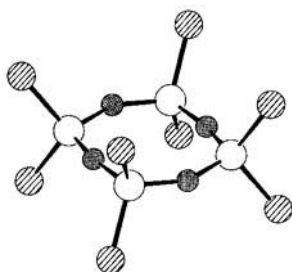


Abb. 4. Molekülstruktur von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ . Unausgefüllte Kreise sind Si-, punktierte O- und schraffierte Cl-Atome.

Gruppe 4: Chlorsiloxane, die mehr O- als Si-Atome enthalten, müssen zwangsweise oligocyclisch aufgebaut sein. Für  $m = 1$  ergeben sich bicyclische, für  $m = 2$  tricyclische Strukturen<sup>[11]</sup> usw. Der Grenzfall dieser Reihe ( $n = m$ ) ist  $\text{SiO}_2$ . Dies macht eine erste Beziehung der Chlorsiloxane zum festen  $\text{SiO}_2$  deutlich.

Massenspektrometrische Studien der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$ <sup>[12]</sup> sowie von der Thermolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ <sup>[13]</sup> liefern Informationen über die Stabilität der Chlorsiloxane. Sie zeigen, daß sich der Anteil der strukturell unterschiedlichen Siloxane als Funktion der Reaktionstemperatur stark ändert (Abb. 5). Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil kettenförmiger Siloxane sehr schnell ab, während derjenige von monocyclischen und insbesondere oligocyclischen Siloxane zunimmt. Demnach reagieren kettenförmige, relativ sauerstoffarme Siloxane wie  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mit steigender Temperatur zunehmend zu sauerstoffreicheren Verbindungen. Dies wird durch die beispielhaften Reaktionsgleichungen (e)-(g) verdeutlicht. Der Grenzfall derartiger Reaktionen ist der Zerfall eines Siloxans in die binären Randkomponenten  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiO}_2$  [Gl. (h)].

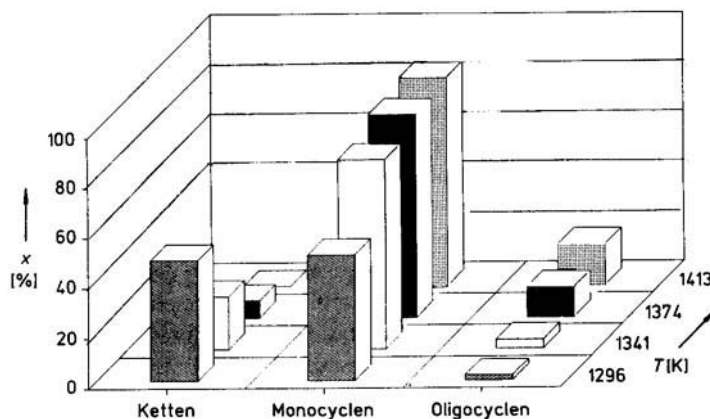
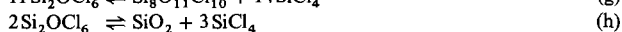
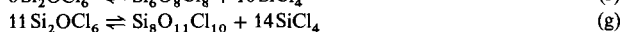
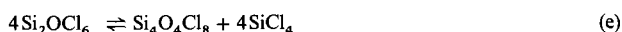


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Verteilung  $x$  von beobachteten Chlorsiloxanen bei der Pyrolyse von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ .

Wie ist die Enthalpie- und Entropiebilanz dieser Reaktionen? Da sich die Gesamtzahl der Si-O- und der Si-Cl-Bindungen nicht ändert, ist mit Reaktionsenthalpien nahe  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu rechnen<sup>[12, 13]</sup>, denn die Bindungsverhältnisse in Edukten und Produkten sind sehr ähnlich (vgl. Abschnitt 3.2). Steigender Sauerstoff- und sinkender Chlorgehalt eines Siloxans bedeuten jedoch eine zunehmende Stabilisierung. Dies läßt sich aus den Bindungsenergien der Si-O- und Si-Cl-Bindung schließen: Si-O-Bindung:  $464.8 \text{ kJ pro Bindung}$  (in  $\text{SiO}_2$ <sup>[14]</sup>), Si-Cl-Bindung:  $399.5 \text{ kJ pro Bindung}$  (in  $\text{SiCl}_4$ <sup>[14]</sup>). Die Reaktionen (e)-(h) verlaufen also unter Bildung eines Produktes mit geringerem Enthalpieinhalt (sauerstoffreicheres Siloxan oder  $\text{SiO}_2$ ) und eines Produktes mit höherem Enthalpieinhalt ( $\text{SiCl}_4$ ), so daß die Gesamtbilanz etwa  $0 \text{ kJ}$  beträgt.

Alle vier Reaktionen verlaufen jedoch unter Molzahlvergrößerung und damit unter Entropiegewinn. Dieser Entropieeffekt begünstigt die sauerstoffreicheren Reaktionsprodukte, in besonderem Maße jedoch die Bildung der sauerstoffreichsten Verbindung  $\text{SiO}_2$ , die aber erst oberhalb von ca.  $1500 \text{ K}$  merklich beobachtet wird<sup>[12]</sup>. Hieraus läßt sich schließen, daß alle Chlorsiloxane bezüglich des Zerfalls in  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  metastabil sind. Die Ursache dieser Reaktionshemmung dürfte darin zu suchen sein, daß der Aufbau der  $\text{SiO}_2$ -Struktur wohl kinetisch ein sehr komplexer Vorgang ist, der eine hohe Aktivierungsenergie erfordert.

Die Zunahme der Konzentration sauerstoffreicher Siloxane mit steigender Reaktionstemperatur bedeutet in mehrfacher Hinsicht, daß diese Verbindungen immer  $\text{SiO}_2$ -ähnlicher werden:

1. Es werden zunehmend mehr Si-O-Bindungen geknüpft.
2. Die Molekülstrukturen werden komplexer (eindimensionale Si-O-Gerüste bei den kettenförmigen, zweidimensionale bei den monocyclischen und dreidimensionale bei den oligocyclischen Siloxanen).
3. Der Enthalpiegehalt nähert sich zunehmend demjenigen von  $\text{SiO}_2$ .

Kehren wir nun zur Technologie der Lichtwellenleiterherstellung zurück (thermische Aktivierung der Reaktion) und versuchen, auf der Grundlage der erläuterten Zusammenhänge ein Bild vom Reaktionsgeschehen zu entwerfen. Das Gasgemisch  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  (+ Dotierungsstoffe) tritt bei Raumtemperatur in das Quarzglasrohr ein und wird mit Annäherung an die Heizzone zunehmend erhitzt. Bei Temperaturen um  $1300 \text{ K}$  beginnt die Bildung von Halogensiloxanen, vor-

nehmlich von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ . Dies kann jedoch nicht der erste Schritt in der langen, zu festem  $\text{SiO}_2$  führenden Reaktionskette sein, da er die gleichzeitige Reaktion von zwei Molekülen  $\text{SiCl}_4$  und einem Molekül  $\text{O}_2$  unter Abspaltung von  $\text{Cl}_2$  erfordern würde. Die primäre Bildung eines reaktiven Moleküls erscheint hier sehr viel wahrscheinlicher. Einiges deutet auf die Bildung von  $\text{SiOCl}_2$ , über dessen Existenz in der Gasphase bisher zwar nichts bekannt ist, aber dessen Nachweis in einer He-gekühlten Ar-Matrix<sup>[17]</sup> das intermediäre Auftreten auch in der Gasphase wahrscheinlich macht. Man kann also hohe Konzentrationen an cyclischen Siloxanen  $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$  durchaus als Hinweis für das Entstehen von  $\text{SiOCl}_2$  werten, denn sie könnten durch Oligomerisierungsreaktionen aus diesem reaktiven Molekül entstanden sein. Gleichfalls plausibel ist die Bildung der kettenförmigen Siloxane, z. B. von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , durch Reaktion von  $\text{SiOCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{SiCl}_4$ . Für die Bildung der oligocyclischen Siloxane kommt in erster Linie der entropiebegünstigte Zerfall der monocyclischen Siloxane in sauerstoffreichere, oligocyclische und sauerstoffärmere, kettenförmige bzw. in  $\text{SiCl}_4$  in Frage. Natürlich sind auch andere Reaktionswege denkbar. Im Prinzip kommen zwei Reaktionstypen, die letztendlich für die Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  maßgeblich sind, in Betracht: Entweder der Zerfall von vermutlich sauerstoffreichen, oligocyclischen Chlorsiloxanen, in denen bereits viele Si-O-Bindungen geknüpft sind, in die binären Randkomponenten  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  (oder sauerstoffärmere Siloxane) oder die exotherme Umsetzung von Chlorsiloxanen mit Sauerstoff über reaktive Zwischenstufen, unter letztendlicher Bildung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Cl}_2$ .

Abbildung 6 zeigt beispielhaft unter Berücksichtigung einiger in Tabelle 2 angeführten Chlorsiloxane einen von vielen möglichen Wegen vom molekularen  $\text{SiCl}_4$  zum festen  $\text{SiO}_2$ . Besonders Interesse verdienen in diesem Zusammenhang zweifellos hochmolekulare Siloxane wie  $\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_{10}$ , von

dem eines der möglichen Isomere in Abbildung 6 skizziert ist. In ihm ist ein kleiner Ausschnitt der  $\text{SiO}_2$ -Struktur, zwei über eine gemeinsame Spitze verknüpfte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, bereits vorgebildet. Die Bildung von festem  $\text{SiO}_2$  aus solchen Molekülen erscheint plausibel und sollte kinetisch leicht möglich sein. Bei der Bildung von festem  $\text{SiO}_2$  aus  $\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_{10}$  müsste sauerstoffärmere Siloxane (oder  $\text{SiCl}_4$ ) gebildet werden, die dann erneut ins Reaktionsgeschehen eingreifen. Man kann die schrittweise entstehenden Chlorsiloxane als Zwischenstufen einer chemischen Reaktion zwischen einfach zusammengesetzten Molekülen ( $\text{SiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ ) verstehen, die letztlich endlich zum Aufbau einer dreidimensionalen Feststoffstruktur (auch Gläser) führt. Die Knüpfung der Si-O-Bindungen erfolgt schrittweise: Eine oder zwei Si-O-Bindungen pro Si-Atom in den kettenförmigen, zwei Si-O-Bindungen in den monocyclischen und schließlich zwei, drei (Brückenkopf-Si-Atome) oder gar vier Si-O-Bindungen ( $\text{Si}_8\text{C}_{11}\text{Cl}_{10}$ ) in den oligocyclischen Siloxanen.

Das System Si/O/Cl bietet also in geradezu faszinierende Weise die Möglichkeit, den schrittweisen Übergang von molekularen Verbindungen zu Feststoffen zu untersuchen und damit den Reaktionsvorgängen, die der Abscheidung fester Stoffe aus der Gasphase zugrunde liegen, näher zu kommen. Die Bildung dieser Vielzahl von thermodynamisch instabilen Chlorsiloxanen (bezüglich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiCl}_4$ ), die bei der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  entstehen, ist sicher nicht zufällig. Ihr schrittweises Entstehen ist möglicherweise eine notwendige Voraussetzung für den Aufbau der  $\text{SiO}_2$ -Struktur.

Im Gegensatz zu dem hier vorgeschlagenen Reaktionsweg werden in der Literatur durchaus auch andere Zwischenstufen und Mechanismen vorgeschlagen. So diskutieren *McAfee*, *Laudise* und *Hozack* vor dem Hintergrund der Lichtwellenleitertechnologie in einer umfangreichen thermodynamischen Arbeit über Gasspezies im System Si/Ge/O/Cl vorwiegend niedere (Oxidationsstufe + II) Halogenide und Oxide von Si und Ge (sehr niedermolekulare Verbindungen) also im Temperaturbereich von 1400 bis 4000 K<sup>[18]</sup>. Davon uns zusammengestellte Material zeigt jedoch, daß bei Temperaturen von ca. 1500 K die Abscheidung von SiO<sub>2</sub> weitgehend abgeschlossen ist, so daß eine Diskussion der Gasphasenzusammensetzung in diesem Zusammenhang weit oberhalb von 1500 K wenig sinnvoll erscheint. Zudem entziehen sich thermodynamisch instabile Verbindungen wie die vorgestellten Siloxane, naturgemäß einer thermodynamischen Rechnung.

Im Gegensatz zu den sehr eingehend untersuchten Reaktionen von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff sind die Literaturangaben bezüglich der analogen Reaktion mit Germaniumtetrachlorid sehr dürftig. Als Reaktionsprodukt wird  $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$  beschrieben<sup>[19, 20]</sup>. Eigene Untersuchungen dieser Reaktion unter den Bedingungen einer Niederdruckgasentladung haben das Auftreten weiterer Chlorgermoxane  $\text{Ge}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Ge}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Ge}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ge}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ ,  $\text{Ge}_5\text{O}_5\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Ge}_4\text{O}_5\text{Cl}_9$  gezeigt<sup>[21]</sup>. Dies deutet an, daß im System Ge/O/Cl ganz ähnliche Verhältnisse wie im beschriebenen System Si/O/Cl vorliegen.

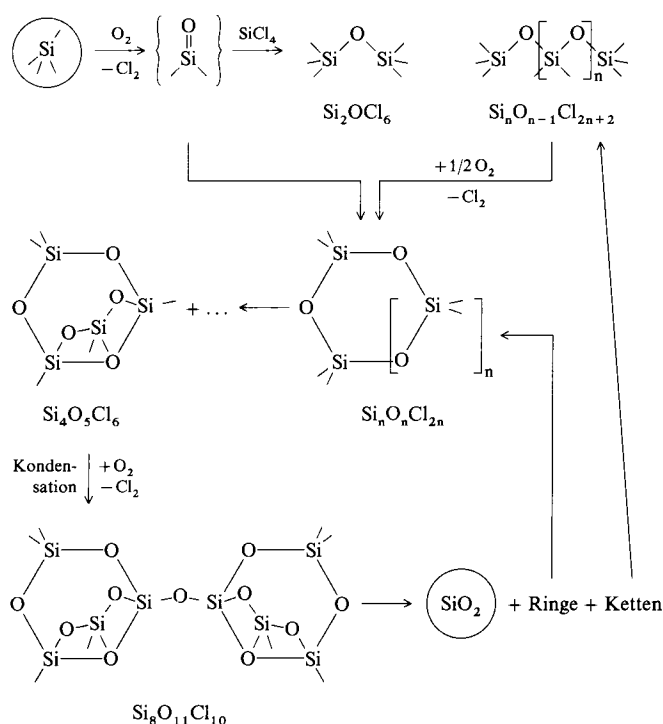


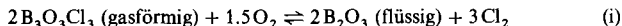
Abb. 6. Reaktionsschema eines möglichen Reaktionsverlaufs bei der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  unter Bildung von  $\text{SiO}_2$ .

### 3.2. Die Reaktion von $\text{BCl}_3$ mit $\text{O}_2$

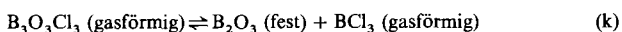
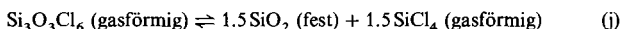
Untersuchungen des Gleichgewichts zwischen flüssigem  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{BCl}_3$ -Dampf bei Temperaturen oberhalb 500 K



haben die Existenz der cyclischen Chlorboroxine  $B_3O_3Cl_3$  und  $B_4O_4Cl_4$  sowie von  $BOCl$ , das bei höheren Temperaturen ( $> 1200\text{ K}$ ) in meßbaren Konzentrationen auftritt, nachgewiesen<sup>[22–24]</sup>. Aus den ermittelten thermodynamischen Daten ist zu schließen, daß bei Temperaturen oberhalb  $1000\text{ K}$  diese Verbindungen auch durch direkte Reaktion von  $BCl_3$  mit  $O_2$  entstehen, also auch bei der Umsetzung von  $SiCl_4/GeCl_4/BCl_3/POCl_3/O_2$ -Gemischen bei der Glasfaserherstellung. Hier ist – anders als bei den Siloxanen – bei hohen Temperaturen der Zerfall von  $B_3O_3Cl_3$  beispielsweise in die binären Verbindungen  $B_2O_3$  (flüssig) und  $BCl_3$  (gasförmig) nicht zu erwarten. Im Einklang damit wurde die Bildung von  $B_3O_3Cl_3$  auch durch die Reaktion von  $BCl_3$  mit  $O_2$  spektroskopisch nachgewiesen<sup>[25]</sup>. Untersuchungen dieser Reaktion unter plasmachemischen Bedingungen zeigen sowohl die Bildung der bereits genannten cyclischen Boroxine als auch diejenige der kettenförmigen Verbindungen  $B_2OCl_4$  und  $B_3O_2Cl_5$ <sup>[26]</sup>. Oligocyclische Verbindungen analog den Siloxanen sind im System  $B/O/Cl$  nicht bekannt. Wenn der Zerfall der Chlorboroxine nicht zur Bildung von  $B_2O_3$ , dessen Abscheidung aber offenkundig erfolgt, führen kann, muß das Boroxid auf andere Weise entstehen. Dies ist durch Reaktion einmal gebildeter Boroxine mit weiterem Sauerstoff möglich, der ja bei den Umsetzungen im Überschuß vorhanden ist. In der Tat lassen die thermodynamischen Daten<sup>[4]</sup> solche Reaktionen erwarten. So verläuft die Reaktion von  $B_3O_3Cl_3$  mit  $O_2$  nach Gleichung (i) stark exotherm ( $\Delta H_{298}^0 = -551.7\text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>), wenn auch unter Entropieverlust ( $\Delta S_{298}^0 = -295.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>). Aus diesen Werten ergeben sich auch bei hohen Reaktionstemperaturen ( $T > 1500\text{ K}$ ) Gleichgewichtskonstanten von  $\gg 1$ .



Warum ist das aus thermodynamischer Sicht zu erwarten – thermische Verhalten der gasförmigen Chlorsiloxane und Chlorboroxine so unterschiedlich? Hierzu sollen beispielhaft die monocyclischen Verbindungen  $Si_3O_3Cl_6$  und  $B_3O_3Cl_3$  sowie ihre Zerfallsreaktion zu den entsprechenden binären Verbindungen betrachtet werden [Gl. (j) und (k)].



Für beide Reaktionen erwartet man kleine Reaktionsenthalpien, weil die Zahl der Element-Sauerstoff- und Element-Chlor-Bindungen (bei ähnlichen Bindungsverhältnissen in Edukten und Produkten) erhalten bleibt ( $\Delta H_{298}^0(j)$  ist unbekannt,  $\Delta H_{298}^0(k) = -42.9\text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>). Bezüglich der Reaktionsentropien erwartet man für Reaktion (j) einen Wert deutlich größer Null, während (k) (Molzahlerhaltung) ohne große Entropieänderung ablaufen sollte (experimenteller Wert:  $\Delta S_{298}^0(k) = -56.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>). Das so unterschiedliche thermische Verhalten hängt also mit der Stöchiometrie der Zerfallsreaktionen von  $B_3O_3Cl_3$  bzw.  $Si_3O_3Cl_6$  und der damit verbundenen unterschiedlichen Entropiebilanz zusammen.  $B_3O_3Cl_3$  ist auch in kondensierter Phase nicht zu erhalten, da sich die Entropiebilanz der Zerfallsreaktion von hypothetischem  $B_3O_3Cl_3$  (fest, flüssig) zu Gunsten der Zerfallsprodukte verändert.

Da die thermodynamischen Daten einiger im System  $B/O/Cl$  auftretenden Chlorboroxine bekannt sind, ist es möglich, ihre Stabilität bezüglich derjenigen der Ausgangsverbindung  $BCl_3$  und derjenigen des Reaktionsproduktes  $B_2O_3$  [vgl. Gl. (c)] zu diskutieren. In Abbildung 7 sind die Standardbildungsenthalpien<sup>[4, 25, 26]</sup> der hier interessierenden Verbindungen gegen den Quotienten der Molzahlen von Sauerstoff und Bor (als Maß für die Zusammensetzung der Verbindung) aufgetragen. Es wird deutlich, daß die Beziehung zwi-

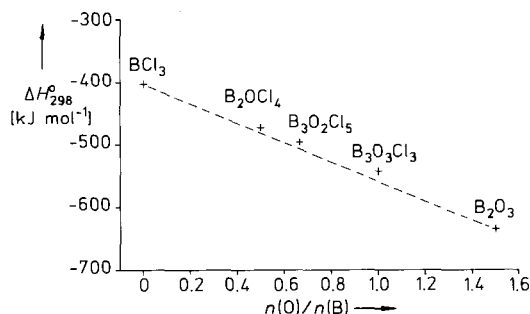


Abb. 7. Graphische Darstellung der Enthalpieinhalte von  $BCl_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $B_2OCl_4$ ,  $B_3O_2Cl_5$  und  $B_3O_3Cl_3$  gegen den Quotienten der Molzahlen von Sauerstoff und Bor.

schen der Zusammensetzung und dem Energieinhalt annähernd linear ist. Dies zeigt, daß die Bindungsenergien der B-Cl-Bindung in  $BCl_3$  und B-O-Bindung in  $B_2O_3$  nahezu identisch im Vergleich mit den entsprechenden Bindungsenergien in den Chlorboroxinen sind. Der Ersatz von jeweils einer B-Cl-Bindung durch eine B-O-Bindung bedeutet eine schrittweise Annäherung an das thermodynamisch stabile Endprodukt  $B_2O_3$  ohne nennenswerte Änderung der Bindungsverhältnisse. Aus thermodynamischer Sicht kann man die Bildung der Chlorboroxine also als erste Schritte zur Synthese von  $B_2O_3$  auffassen. Auch in diesem System kommt als erster Reaktionsschritt die Bildung eines hochreaktiven Moleküls, hier von  $O=B-Cl$ , in Betracht, das zum einen durch Oligomerisierung zu den cyclischen Boroxinen führen kann<sup>[24]</sup>, zum anderen durch Reaktion mit überschüssigem  $BCl_3$  das Entstehen von  $B_2OCl_4$  oder längeren Ketten ermöglicht. Auch strukturelle Ähnlichkeiten zwischen molekularen Chlorboroxinen und festem  $B_2O_3$  sind erkennbar, so die Tendenz zur Bildung von Ketten und Ringen mit alternierenden O- und B-Atomen, die auch die Struktur des festen  $B_2O_3$  kennzeichnen.

### 3.3. Die Reaktion von $POCl_3$ mit $O_2$

Nach eigenen Untersuchungen entstehen bei der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $PCl_3$  mit  $O_2$ <sup>[27]</sup> viele Phosphoroxychloride<sup>[28]</sup>. Die bei dieser Reaktion nachgewiesenen Verbindungen sind auch durch Reaktion von  $P_4O_{10}$  mit  $POCl_3$  sowie durch andere Bildungsreaktionen in kondensierter Phase zu erhalten. Sie sind durch verschiedene Methoden (NMR-, IR-, Raman-Spektroskopie und chromatographische Verfahren) nachgewiesen und teilweise strukturell charakterisiert worden. In Tabelle 3 sind alle bekannten molekularen Oxychloride des Phosphors, die mehr als ein P-Atom der Oxidationsstufe + v enthalten, ange-

Tabelle 3. Beobachtete Phosphoroxychloride bei plasmachemisch oder thermisch aktivierten Reaktionen.

Formel	plasma-chemisch	thermisch	Formel	plasma-chemisch	thermisch
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	[28]	[28–57]	P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>7</sub>	[28]	[28, 36, 39]
P <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	[28]	[28, 36, 39, 40, 44, 46–48]	P <sub>6</sub> O <sub>13</sub> Cl <sub>4</sub>	[28]	
P <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	[28]	[28, 38, 39]	P <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	[28]	[28]
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	[28]	[28]	P <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>8</sub>	[28]	[28, 36]
P <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>	[28]	[28, 39]	P <sub>7</sub> O <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub>	[28]	
P <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>6</sub>	[28]	[28, 36, 39]	P <sub>7</sub> O <sub>15</sub> Cl <sub>5</sub>	[28]	[39]
P <sub>5</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub>	[28]	[39]	P <sub>7</sub> O <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub>	[28]	
P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub>	[28]	[28]	P <sub>8</sub> O <sub>17</sub> Cl <sub>6</sub>	[28]	[39]

führt. In Analogie zu den Chlorosiloxanen lassen sich auch diese Verbindungen in mehrere homologe Reihen einteilen:

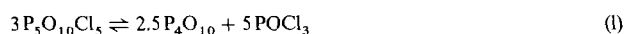
Gruppe 1: P<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>Cl<sub>n+2</sub> (n = 2–7)

Gruppe 2: P<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>Cl<sub>n</sub> (n = 3–7)

Gruppe 3: P<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>Cl<sub>n-2</sub> (n = 4–8)

Anders als bei den Siloxanen lassen sich hier aus den Zusammensetzungen keine eindeutigen Schlußfolgerungen bezüglich der Struktur der Verbindungen ziehen. Bei Gruppe 1 können die Moleküle kettenförmig sein, aber auch andere Strukturen scheinen sinnvoll. So könnte z. B. P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>6</sub> auch eine oligocyclische, vom P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ableitbare Verbindung sein (Ersatz dreier terminaler O-Atome durch 6 Cl-Atome). Hier muß auf experimentelle Untersuchungen verwiesen werden (Literaturzitate in Tabelle 3). In Analogie zur Strukturchemie der Metaphosphate – die hier diskutierten Verbindungen entsprechen formal den Chloriden entsprechender Metaphosphorsäuren – sollte man für Gruppe 2 monocyclische Strukturen erwarten. Jedoch sind in einigen Fällen auch oligocyclisch aufgebaute Verbindungen denkbar. So ist für P<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub> sowohl ein achtegliedriger Ring als auch eine vom P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ableitbare Struktur (Ersatz zweier terminaler O-Atome durch vier Cl-Atome) durchaus in Einklang mit der Strukturchemie der Phosphate. Unter der Voraussetzung, daß kein P-Atom an zwei O-Atome doppelt gebunden ist, sollten alle Verbindungen der Gruppe 3 oligocyclischen Bau haben.

Über die thermodynamische Stabilität aller in Tabelle 3 angeführten Verbindungen ist aus der Literatur nichts bekannt. Als mögliche Zerfallsreaktion kommt primär der Zerfall in P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und POCl<sub>3</sub> in Betracht, hier beispielhaft für P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub> formuliert [Gl. (1)].



Mit einem Zerfall in die binären Randverbindungen P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und PCl<sub>5</sub> (bzw. PCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub>) ist wegen der hohen thermodynamischen Stabilität von POCl<sub>3</sub> nicht zu rechnen. Die Reaktionsenthalpie von (1) ist unbekannt und läßt sich nur schwer abschätzen. Die Reaktionsentropie sollte jedoch deutlich positiv sein, so daß anzunehmen ist, daß thermodynamisch die Zerfallsprodukte begünstigt sind. Die in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen sollten also metastabil sein. Hierfür sprechen Beobachtungen<sup>[28, 44]</sup> über die thermische Instabilität dieser Oxychloride des Phosphors.

Wie im System Si/O/Cl entstehen also auch hier metastabile Verbindungen, die als Zwischenstufen der Reaktion von POCl<sub>3</sub> mit O<sub>2</sub> aufgefaßt werden können. (Das Endprodukt dieser Reaktion bei der Lichtwellenleiterherstellung ist sicher

nicht molekulares P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, sondern eine Verbindung analog SiO<sub>2</sub>, wobei die P-Atome an die Stelle der Si-Atome treten. Zur Kompensation der überschüssigen positiven Kernladung werden an anderer Stelle B-Atome eingebaut.) Als erster Schritt in der langen Reaktionskette, die hier zur Abscheidung des Feststoffes führt, kommt die Bildung von PO<sub>2</sub>Cl in Frage, das sowohl in der Gasphase<sup>[58]</sup> durch massenspektrometrische Untersuchungen als auch durch Matrix-Spektroskopie<sup>[59]</sup> und durch Photoelektronen-Spektroskopie<sup>[60]</sup> nachgewiesen und charakterisiert werden konnte. Das Auftreten der Oligomere dieses Moleküls P<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>Cl<sub>n</sub> (n = 3–7) deutet auf die primäre Bildung eines solchen reaktiven Moleküls hin.

### 3.4. Bemerkungen zum Einbau der Dotierungsstoffe in die SiO<sub>2</sub>-Matrix

In den Abschnitten 3.1–3.3 wurden die chemischen Vorgänge bei den Reaktionen von Sauerstoff mit Chloriden oder Oxychloriden von Silicium, Germanium, Bor und Phosphor gesondert behandelt. Bei der technologischen Anwendung, d. h. der Herstellung von Lichtwellenleitern, laufen eben diese Reaktionen jedoch nicht räumlich oder zeitlich getrennt voneinander ab, sondern gleichzeitig. Dies wirft vor dem Hintergrund der Abscheidung der Feststoffe aus den sehr komplex zusammengesetzten Gasphasen die Frage auf, auf welche Weise die Dotierung des SiO<sub>2</sub>-Glases erfolgt. Hier kommen zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Oxide der oben genannten Elemente werden getrennt voneinander in Domänen abgeschieden; die homogene Verteilung der Dotierungsstoffe erfolgt durch Diffusionsvorgänge.
2. Die diskutierten molekularen Vorstufen der Feststoffe enthalten bereits die Dotierung in Form von Fremdatomen.

Ob die unterschiedlichen Möglichkeiten der Dotierung eine praktische Bedeutung haben, ist unbekannt. Da dies jedoch von wissenschaftlichem Interesse ist, haben wir in einigen Experimenten durch plasmachemische Aktivierung die Reaktion von Sauerstoff mit den Gemischen SiCl<sub>4</sub>/GeCl<sub>4</sub> und SiCl<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub> massenspektrometrisch untersucht, um die prinzipielle Möglichkeit des Einbaus von Fremdatomen in die gebildeten Oxyhalogenide des Siliciums zu klären. Da diese Gasphasen naturgemäß außerordentlich komplex zusammengesetzt sind, ist die Analyse der erhaltenen Massenspektren schwierig. Eindeutig gelang jedoch der Nachweis der Moleküle BSiOCl<sub>5</sub>, BSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, SiGeOCl<sub>6</sub>, Si<sub>2</sub>GeO<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, SiGe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> und Si<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub><sup>[21]</sup>. Dies zeigt, daß der Einbau der Fremdatome im Prinzip schon in den Vorstufenmolekülen der Feststoffe erfolgen kann. Es ist anzunehmen, daß beide genannten Möglichkeiten der Dotierung in der Praxis eine Rolle spielen werden.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier zusammengetragenen Kenntnisse über die bei der technischen Herstellung von Lichtwellenleitern ablaufenden, scheinbar sehr einfachen chemischen Reaktionen von ele-

mentarem Sauerstoff mit den Chloriden von Silicium, Germanium, Bor und Phosphor zeigen übereinstimmend, daß es vor der Abscheidung der festen Oxide dieser Elemente zur Bildung einer Vielzahl von Verbindungen (Oxyhalogeniden) kommt, die in mehrfacher Hinsicht als Vorstufenmoleküle der Oxide aufgefaßt werden können:

1. Sie haben chemische Zusammensetzungen, die zwischen denen der Chloride und denen der Oxide liegen. Ihre Zusammensetzungen sind stark temperaturabhängig, d.h. (untersucht am Beispiel  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$ ) mit fortschreitender Reaktion (Temperaturerhöhung) werden die Verbindungen immer sauerstoffreicher.
2. Die im festen Oxid auftretenden Strukturprinzipien sind bereits in den Molekülen der Zwischenstufen vorgebildet.
3. Die thermodynamische Stabilität der Oxychloride liegt zwischen derjenigen der Chloride und derjenigen der Oxide.
4. Viele der Oxyhalogenide werden gebildet, obwohl sie thermodynamisch instabil bezüglich des Zerfalls in das Chlorid und das Oxid sind. Ihre intermediäre Bildung kann als Notwendigkeit für den Aufbau des festen Oxids gedeutet werden.
5. In allen diskutierten Fällen ist die primäre Bildung reaktiver, koordinativ ungesättigter Moleküle [ $\text{SiOCl}_2$ ,  $\text{GeOCl}_2$ ,  $\text{BOCl}$ ,  $\text{PO}_2\text{Cl}$ ] wahrscheinlich.

Auf der Basis der zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch recht spärlichen Kenntnisse über die Strukturen der komplex zusammengesetzten Oxychloride lassen sich dennoch Mechanismen entwickeln, die den Weg vom Molekül zum Feststoff nachzeichnen. Diese Mechanismen sind zwar unbewiesen, aber auf Grund des Nachweises der Identität und vielfach auch durch Kenntnis der Struktur und Stabilität der intermediär gebildeten Oxychloride sinnvoll. Einen unstrittigen Beweis für die hier diskutierten Wege vom Molekül zum Feststoff zu liefern, ist wegen des außerordentlich komplexen Reaktionsgeschehens sehr schwierig.

Bei allen vorgestellten Reaktionen scheiden sich Oxide ab, die typische Glasbildner sind. Nach aktuellen Kenntnissen ist das Auftreten von mehrkernigen, molekularen Oxyhalogeniden an gerade diese Elemente gebunden ist. Dies kann in den hier besonders eingehend durchgeführten Untersuchungen begründet sein, kann aber auch bedeuten, daß die Voraussetzungen für die Bildung solcher Verbindungen denjenigen bei der Glasbildung gleichen (niedrige Koordinationszahlen, Spitzenverknüpfung der Polyeder).

Die strukturellen Beziehungen zwischen molekularen Verbindungen und mit ihnen verwandten Feststoffe beschränkt sich keineswegs nur auf die hier vorgestellte Verbindungsklasse. So finden wir beispielsweise in zahlreichen molekularen Clusterverbindungen bereits Ausschnitte aus entsprechenden Feststoffstrukturen<sup>[61]</sup>. Ein weiteres, eindrucksvolles Beispiel ist die pyrolytische Bildung zahlreicher Carbosilane aus  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , in deren Strukturen Ausschnitte aus dem Gitter von  $\text{SiC}$ , das bei hohen Temperaturen entsteht, bereits vorgebildet sind<sup>[62]</sup>.

Auch bei Reaktionen ganz anderer Art werden nachweisbare, instabile Zwischenstufen durchlaufen, in denen das Endprodukt der Reaktion in Ansätzen bereits erkennbar ist. So zeigt eine Arbeit von Goubeau und Keller das Auftreten von  $\text{B}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$  bei der vorsichtigen Hydrolyse von  $\text{BCl}_3$ <sup>[63]</sup>, der gleichen Verbindung also, die auch bei der Reaktion zwischen  $\text{BCl}_3$  und  $\text{O}_2$  in der Gasphase bei hohen Tempera-

turen auftritt. Unter analogen Bedingungen wurden bei der Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  die Siloxane  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Si}_4\text{OCl}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}$  und  $\text{Si}_8\text{O}_3\text{Cl}_{18}$  beobachtet<sup>[64–66]</sup>. Dies macht deutlich, daß selbst bei extrem unterschiedlichen Reaktionsbedingungen Umsetzungen vom Reaktionsverlauf her analog sein können. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es wünschenswert, beispielsweise die Vorgänge bei der Hydrolyse von Halogeniden unter den hier diskutierten Gesichtspunkten zu untersuchen.

Wie bereits am Anfang erwähnt, werden zahlreiche technische Prozesse, denen Hochtemperaturreaktionen oder Hydrolysereaktionen zugrunde liegen, ohne Kenntnis ihres Reaktionsverlaufes (erfolgreich!) durchgeführt. Lehrbücher der industriellen Chemie stellen hier eine Fundgrube für Ansätze wissenschaftlicher Untersuchungen zum Ablauf solcher Reaktionen dar.

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung. Weiterhin danken wir der Firma Kabelmetall Elektro, Stuttgart, für die Überlassung der Photos aus der industriellen Praxis sowie Herrn Dr. M. Wittmann in oben genannter Firma für wertvolle Diskussionen und Hinweise.*

Eingegangen am 3. Dezember 1990 [A 821]

- [1] Als Lichtwellenleiter bezeichnet man Glasfasern, die für die optische Datenfernübertragung verwendet werden. In Abgrenzung dazu werden Glasfasern für Beleuchtungszwecke als Lichtleitfasern bezeichnet.
- [2] P. Geittner, *Phys. Unserer Zeit* 19 (1988) 37.
- [3] In jüngerer Zeit wird  $\text{BCl}_3$  zunehmend durch Freone ersetzt.
- [4] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, (JANAF Thermochemical Tables) *Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985).
- [5] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim 1989.
- [6] C. Friedel, A. Ladenburg, *Ann. Chem. Pharm.* 147 (1868) 355.
- [7] L. Troost, P. Hautefeuille, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 16 (1871) 240.
- [8] L. Troost, P. Hautefeuille, *Ann. Chim. Phys.* 7 (1887) 452.
- [9] H. Reinboldt, W. Wisfeld, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 517 (1935) 198.
- [10] W. C. Schumb, D. F. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2753.
- [11] H. C. Marsmann, E. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 193.
- [12] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 587 (1990) 157.
- [13] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 587 (1990) 167.
- [14] Die dargestellten Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung und dem Aufbau der Chlorsiloxane ergeben sich unter der Voraussetzung, daß in diesen Verbindungen keine Si-O-Doppelbindungen vorliegen.
- [15] W. Arey, C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 413.
- [16] D. Fenske, M. Jerzembeck, M. Binnewies, Kristallstrukturanalyse von  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ , unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 460 (1980) 37.
- [18] K. B. McAfee, R. A. Laudise, R. S. Hozack, *J. Lightwave Technol.* 4 (1983) 555.
- [19] R. Schwarz, P. W. Schenk, H. Giese, *Chem. Ber.* 64 (1931) 362.
- [20] P. Kleinert, D. Schmidt, H. J. Laukner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 495 (1982) 157.
- [21] A. Kornick, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] J. Blauer, M. Farber, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 158.
- [23] R. F. Porter, S. K. Gupta, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 280.
- [24] M. Farber, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 301.
- [25] D. J. Knowles, A. S. Buchanan, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1799.
- [26] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 571 (1989) 7.
- [27] Bei der Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{O}_2$  bildet sich in großer Konzentration  $\text{POCl}_3$  [28]. Die dann aus dem Reaktionsgemisch  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{O}_2$  entstehenden Folgeprodukte sollten also denen der Reaktion von  $\text{POCl}_3$  mit  $\text{O}_2$  entsprechen.
- [28] H. Bange, M. Binnewies, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] G. Müller-Schiedmayer, H. Harnisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 333 (1964) 260.
- [30] R. Klement, K. H. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 149.
- [31] A. Geuther, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 4 (1871) 766.
- [32] R. Klement, O. Koch, K. H. Wolf, *Naturwissenschaften* 41 (1954) 139.
- [33] R. Klement, E. Rother, *Naturwissenschaften* 45 (1958) 489.
- [34] C. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.* 29 (1899) 330.
- [35] P. C. Crofts, I. M. Downie, R. B. Heslop, *J. Chem. Soc.* (1960) 3673.
- [36] H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296 (1958) 63.



- [37] G. N. Huntly, *J. Chem. Soc.* 59 (1891) 202.
- [38] L. C. D. Groenweghe, J. H. Payne, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5305.
- [39] W. E. Morgan, T. Glonek, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1832.
- [40] H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 298 (1959) 152.
- [41] H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 324 (1963) 1.
- [42] H. Grunze, *Z. Chem.* 2 (1962) 313.
- [43] M. Becke-Goehring, J. Sambeth, *Angew. Chem.* 69 (1957) 640.
- [44] M. Viscontini, K. Ehrhardt in: *Silicium, Schwefel, Phosphate*, (Colloq. Sekt. Anorg. Chem. Int. Union Reine Angew. Chem. Münster 1954) Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 232.
- [45] E. Fluck, *Angew. Chem.* 72 (1960) 752.
- [46] D. F. Toy, J. E. Blanche, USA 3 034 826 (1962).
- [47] R. Appel, G. Eisenhauer, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1756.
- [48] K. H. Wolf, H. Grunze, *Z. Chem.* 22 (1982) 211.
- [49] A. Besson, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 124 (1897) 763.
- [50] M. Baudler, R. Klement, E. Rother, *Chem. Ber.* 93 (1960) 149.
- [51] E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1725.
- [52] M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1383.
- [53] E. Fluck, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1388.
- [54] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, *Angew. Chem.* 74 (1962) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 32.
- [55] G. S. Reddy, C. D. Weis, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1822.
- [56] H. Gerding, H. Gijben, B. Nieuwenhuijse, J. G. Van Raaphorst, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 41.
- [57] E. A. Kravcenko, V. G. Morgunov, B. N. Kulikovsij, T. L. Novoderezkina, M. Meisel, *Z. Chem.* 23 (1983) 143.
- [58] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 507 (1983) 77.
- [59] R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, M. Lakenbrink, S. Schunck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3596.
- [60] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1381.
- [61] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* 102 (1990) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 885.
- [62] G. Fritz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1111.
- [63] J. Goubeau, H. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 265 (1951) 73.
- [64] J. Goubeau, R. Warncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 259 (1949) 109.
- [65] W. C. Schumb, A. J. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 726.
- [66] W. C. Schumb, R. A. Lefever, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2091.