

## Dampfdruckmessungen an Siliciummonochalkogeniden\*

Von

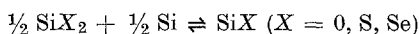
H.-H. Emons und L. Theisen

Aus der Sektion Verfahrenscheme der Techn. Hochschule für Chemie  
„Carl Schorlemmer“, Leuna-Merseburg, DDR

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

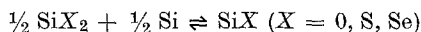
*The Vapour Equilibrium Pressures in the Reaction*



and the vapour pressures of  $\text{SiS}_2$  and  $\text{SiSe}_2$  were measured by the effusion method.

The calculated values for the enthalpy of reaction, standard enthalpy of formation and standard entropy are presented. The standard enthalpies of formation are discussed in comparison with the values for the monochalcogenides of the other group IV elements.

Die Gleichgewichtsdampfdrücke zur Reaktion



sowie die Dampfdrücke von  $\text{SiS}_2$  und  $\text{SiSe}_2$  werden nach der Effusionsmethode gemessen. Die rechnerisch erhaltenen Daten für die Reaktionsenthalpien, Normalbildungsenthalpien und Normalentropien werden mitgeteilt und am Beispiel der Normalbildungsenthalpien im Vergleich mit den Werten der Monochalkogenide der anderen Elemente der IV. Hauptgruppe des *PSE* diskutiert.

### Einleitung

Die Siliciummonochalkogenide gewinnen in den letzten Jahren wegen ihrer spezifischen Eigenschaften ständig an Bedeutung; sie sind Nichtleiter, sind im Hochvakuum verdampfbar, können als glasartige Schichten auf beliebige Stoffe abgeschieden werden und zeigen elektronenmikroskopisch keine Struktur.

Wegen der unterschiedlichen Stabilität, z. B. gegen Luft und Wasser, wird nur das feste  $\text{SiO}$  in größerem Umfang verwendet zum Belegen von

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Aluminiumspiegeln<sup>1</sup> und Kunststoffen<sup>2-4</sup> mit schützenden Deckschichten, als Gettersubstanz in Höchstvakuumanlagen, als Kontrastmittel in der Elektronenmikroskopie<sup>1</sup>, zur Herstellung integrierter Schaltkreise in Dünnschichttechnik<sup>5, 6</sup> und nicht zuletzt zum Färben von Glas in der Bijouterie. Bedeutsam ist sein Auftreten in allen technischen Prozessen, bei denen SiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Reduktionsmitteln über 1000° C erhitzt wird, wie bei der CaC<sub>2</sub>-Produktion, dem Hochofenprozeß, beim reduzierenden Brennen SiO<sub>2</sub>-haltiger Keramik und auch bei der Benutzung von SiC-Heizelementen in Gegenwart von Sauerstoff. Die Bildung des SiS wird zum Entschwefeln von Stahlschmelzen in Vakuumöfen<sup>7, 8</sup> sowie beim Ätzen und Polieren von Halbleitersilicium mit H<sub>2</sub>S genutzt<sup>9, 10</sup>.

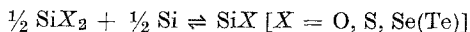
Während sich erste Anwendungen des SiSe abzeichnen, ist für das SiTe zur Zeit keine technische Nutzung zu erwarten, da es nur im Gaszustand in geringen Konzentrationen nachweisbar ist.

Zur Berechnung der technischen Vorgänge sind u. a. Kenntnisse über die Dampfdrücke, Enthalpien und Entropien notwendig. Die bisher in der Literatur mitgeteilten Werte zeigen beim SiO beachtliche Unstimmigkeiten, während für SiS und SiSe keine Angaben vorliegen.

Nachdem wir früher über die Darstellung, Struktur und einige Eigenschaften der Siliciummonochalkogenide berichteten<sup>11-15</sup>, dienen die folgenden Untersuchungen der Ermittlung physikalisch-chemischer Parameter, ausgehend von der experimentellen Bestimmung der Dampfdrücke.

### Experimenteller Teil\*

Durch Tempern der Siliciummonochalkogenide in Inertgasatmosphäre lassen sich sehr innige Gemische aus Silicium und Siliciumdichalkogenid darstellen. Werden diese Produkte erhitzt, so kann über den festen Bodenkörpern der Gleichgewichtsdampfdruck der Reaktion



gemessen werden.

Nach Abschätzen aller Vor- und Nachteile erwies sich die Effusionsmethode nach *Knudsen* für Dampfdruckmessungen an den Siliciummonochalkogeniden als am geeignetsten. Unsere Apparatur erreichte Temperaturen bis 1450° C bei Einhaltung der Meßtemperaturen auf  $\pm 0,5^\circ$ , Drücke  $< 1 \cdot 10^{-4}$  Torr. Der Wägefehler betrug  $\pm 0,1$  mg. Die Eichung der wirklichen Öffnungsfläche der *Knudsenzellen* erfolgte mit Quecksilber.

Da die Effusionsmethode bekanntlich nur anwendbar ist, wenn eine Verbindung in der Gasphase auftritt, mußte überprüft werden, welche Einflüsse das Si, SiO, SiS<sub>2</sub> und SiSe<sub>2</sub> besitzen. Angaben von *Chambers, Lee* und *Morrison*<sup>17</sup> besagen, daß die Partialdrücke von Si und SiO<sub>2</sub> zu vernachlässigen sind. Wir ermittelten die Dampfdrücke von SiS<sub>2</sub> und SiSe<sub>2</sub> und konnten feststellen, daß SiS<sub>2</sub> ohne Einfluß ist, während der Partialdruck des SiSe<sub>2</sub> berücksichtigt

\* Nähere Angaben über alle experimentellen Einzelheiten finden sich bei<sup>16</sup>.

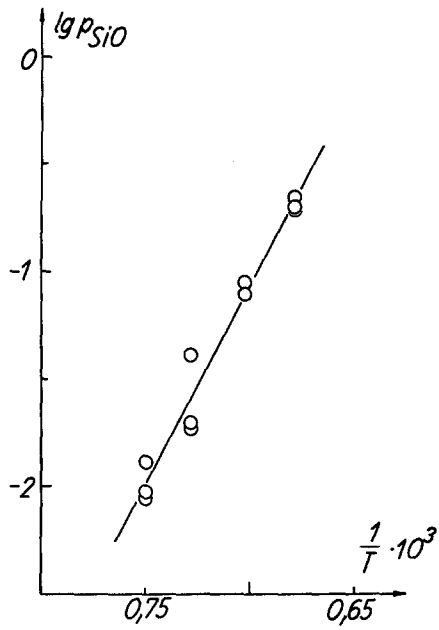


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von SiO

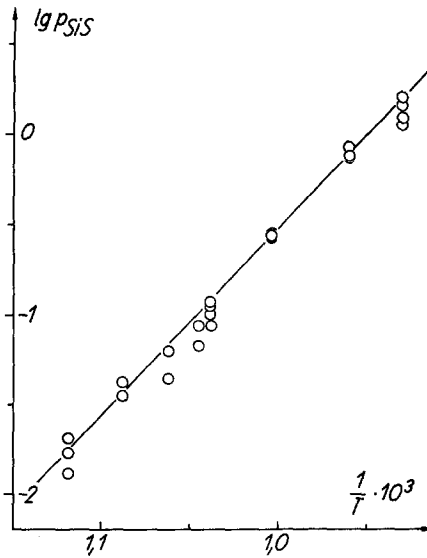


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von SiS

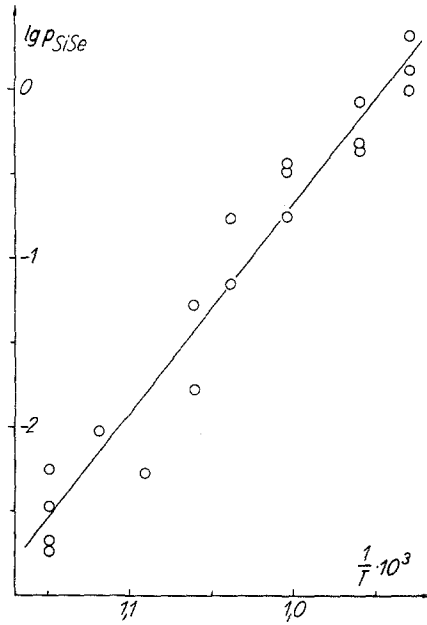


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von SiSe

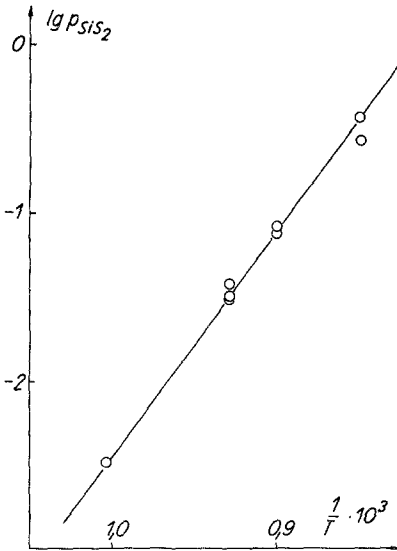


Abb. 4

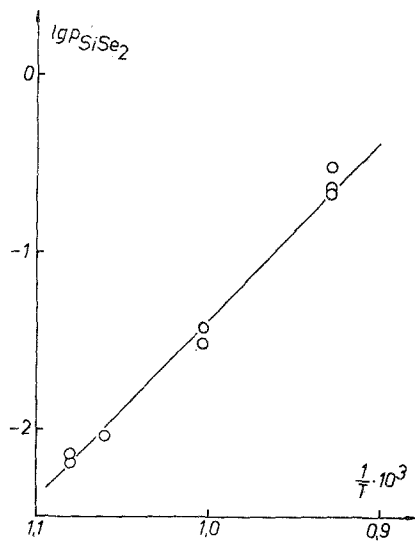


Abb. 5

Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von SiS<sub>2</sub>

Abb. 5. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von SiSe<sub>2</sub>

Tabelle 1. Thermodynamische Daten der Siliciummono-

Sub- stanz	$\Delta_R H^{298}$ , $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	$\Delta_v H^{1000}$ , $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	$\Delta_B H^{298}$ , $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	Lit.	$S^{298}$ , $\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}$	Lit.
SiO <sup>v</sup>	87,3	—	—	21,4 ± 5,1	52,2 ± 1,5	
SiS <sup>v</sup>	48,1	—		26,3 ± 1,2	46,0 ± 9,3	
SiSe <sup>v</sup>	58,1	—		52,1 ± 2,2	54,1 ± 0,5	
Si <sup>s</sup>	—	—			4,5	18
SiO <sub>2</sub> <sup>s</sup>	—	—	—	217,5	10,06	18
SiS <sub>2</sub> <sup>s</sup>	—	61,736	—	43,2	19,2	18
SiSe <sub>2</sub> <sup>s</sup>	—	46,645	—	12,0	19,2	19

werden muß. Zersetzung der reinen Dichalkogenide tritt in den fraglichen Temperaturbereichen nicht auf.

Die Darstellung der Si-monochalkogenide wurde früher von uns beschrieben. Die Synthese von SiS<sub>2</sub> und SiSe<sub>2</sub> erfolgte aus den Elementen mit anschließender Sublimation.

### Ergebnisse

Die Resultate der Dampfdruckmessungen sind in den Abb. 1 bis 5 aufgetragen.

Die berechneten thermodynamischen Größen sind mit den zur Auswertung benutzten Daten in Tab. 1 zusammengestellt.

### Diskussion

Zur Beurteilung der experimentellen Ergebnisse ist eine Gegenüberstellung mit Resultaten anderer Autoren sehr aufschlußreich. In Tab. 2

chalkogenide, des Siliciums und der Siliciumdichalkogenide

$\frac{C_p,}{\text{cal}} \cdot \frac{1}{\text{grd} \cdot \text{Mol}}$	Lit.	$p, \text{ Torr}$
$= 7,70 + 0,74 \cdot 10^{-3}T - 0,70 \cdot 10^5 T^{-2}$	22	$-\frac{84280}{4,573 \cdot T} + \frac{40,79}{4,573} + 2,881;$ $1333 \leq T \leq 1473^\circ \text{ K}$
$= 8,58 + 0,22 \cdot 10^{-3}T - 0,84 \cdot 10^5 T^{-2}$		$-\frac{47200}{4,573 \cdot T} + \frac{31,6}{4,573} + 2,881;$ $894 \leq T \leq 1076^\circ \text{ K}$
$= 8,78 + 0,1 \cdot 10^{-3}T - 0,69 \cdot 10^5 T^{-2}$		$-\frac{56180}{4,573 \cdot T} + \frac{39,88}{4,573} + 2,881;$ $870 \leq T \leq 1076^\circ \text{ K}$
$= 5,70 + 0,70 \cdot 10^{-3}T - 1,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	21	—
$= 13,64 + 2,64 \cdot 10^{-3}T$	22	—
wie $\text{SiO}_2$		$-\frac{61736}{4,573 \cdot T} + \frac{37,48}{4,573} + 2,881;$ $950 \leq T \leq 1200^\circ \text{ K}$
wie $\text{SiO}_2$		$-\frac{46645}{4,573 \cdot T} + \frac{27,15}{4,573} + 2,881;$ $900 \leq T \leq 1110^\circ \text{ K}$

$\Delta_R H$  = Reaktionsenthalpie,  $\Delta_v H$  = Sublimationsenthalpie,  $\Delta_B H$  = Bildungsenthalpie.

sind die Normalbildungsenthalpie und Normalentropie des  $\text{SiO}$  zusammengestellt, wobei die in den Originalarbeiten enthaltenen Angaben auf einheitliche Bezugsgrößen umgerechnet wurden. Große Unterschiede bestehen schon bei den von verschiedenen Autoren benutzten Werten für die Normalbildungsenthalpie des Siliciumdioxids und für die Molwärmen.

Die Mittelwerte betragen — 33,35 kcal/Mol für die Mitführungsmethode und — 21,76 kcal/Mol für die Effusionsmethode. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei der Mitführungsmethode die Dampfdruckwerte durch eine Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null des Trägergases erhalten werden, ist eine kritische Bewertung dieser Ergebnisse angebracht<sup>33</sup>. Weitere Fehlerquellen sind die Tempe-

raturmessung, die Zeitmessung und die Messung der Geschwindigkeit des Trägergasstromes. Insgesamt verspricht bei Betrachtung aller Fehlerquellen die Effusionsmethode eine höhere Zuverlässigkeit der Meßwerte.

Tabelle 2. Bildungsenthalpie und Entropie des SiO nach verschiedenen Autoren

Lit.	Methode	$\Delta_B H_{\text{SiO}}^{298} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	$S_{\text{SiO}}^{298} \left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}} \right]$
23	Mitführung	— 17,3	
24	Mitführung	— 35,4	41,2
25	Mitführung	— 47,6	37,17
26	Mitführung	— 33,1	48,0
27	Spektroskopie	—	50,54
28	Effusion	— 29,1	48,8
29	Effusion	— 26,1	50,29
30	Effusion	— 10,0	59,81
17	Effusion	— 22,4	54,76
diese Arbeit	Effusion	— 21,4	52,2
31		— 22,2	
32		— 22,4	

Von den nach der Effusionsmethode für das SiO bestimmten Normalbildungsenthalpien stimmen die Werte von *Chambers, Lee und Morrison*<sup>17</sup>, *Cochran* und *Foster*<sup>31</sup> und der vorliegenden Arbeit gut überein. Auch der Wert nach *Hörnle*<sup>29</sup> liegt noch innerhalb der Fehlergrenze, wenn der von ihm bei der höchsten Meßtemperatur ermittelte Dampfdruckwert als Streuwert betrachtet wird. Dann ergibt die Auswertung für das SiO eine Normalbildungsenthalpie von — 23,6 kcal/Mol.

Eine kritische Betrachtung der übrigen nach der Effusionsmethode bestimmten Normalbildungsenthalpien für das SiO liefert folgendes Ergebnis:

*Gel'd* und *Kotschnew*<sup>28</sup> bestimmten den Dampfdruck des SiO lediglich bei 3 Temperaturen. Wegen der Streuung der Meßwerte läßt sich die Steigung der Dampfdruckgeraden nicht eindeutig festlegen. Daher entspricht auch eine Dampfdruckgerade, die mit den voranstehend erwähnten vier Arbeiten übereinstimmende Werte für die Normalbildungsenthalpie und Normalentropie liefert, voll den angegebenen Meßwerten.

Für das SiS gibt *Kamenzew*<sup>34</sup> — 28,9 kcal/Mol an. Dieser Wert unterscheidet sich von unseren um 55,25 kcal/Mol. Ein Vorzeichenfehler ist ausgeschlossen. Die Angabe von *Kamenzew* ist also sehr unwahrscheinlich, um so mehr als er dem SiS eine negativere Bildungsenthalpie zuschreibt, als dem SiO. Dieser Fall tritt innerhalb der Chalkogenide bei keinem Element der IV. Hauptgruppe des Periodensystems auf.

Für die Normalentropien resultieren aus spektroskopischen Untersuchungen folgende Werte<sup>27</sup>:

SiO:  $50,54 \pm 0,1$  cal/grd Mol,

SiS:  $53,43 \pm 0,1$  cal/grd Mol,

SiSe:  $56,2 \pm 0,3$  cal/grd Mol,

SiTe:  $58,2 \pm 0,3$  cal/grd Mol;  $58,65 \frac{\text{cal}}{\text{grad Mol}}$ <sup>35</sup>,

die relativ gut mit den in Tab. 1 vorgelegten Werten übereinstimmen.

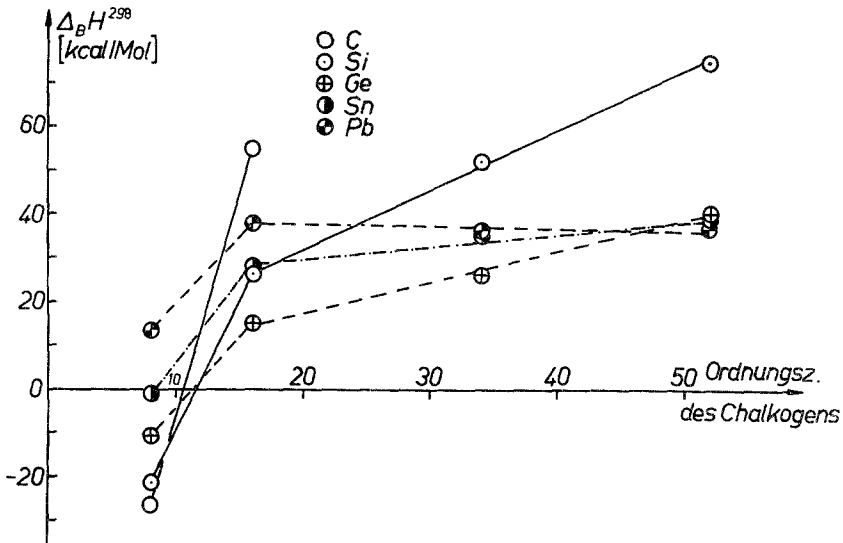


Abb. 6. Bildungsenthalpien der Monochalkogenide der 4. Hauptgruppe des PSE

Neben dem Vergleich mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren gibt es für die Beurteilung thermodynamischer Daten Möglichkeiten zur graphischen Abschätzung. Sie beruhen im wesentlichen auf der Tatsache, daß die Bildungsenthalpien innerhalb homologer Gruppen eine lineare Abhängigkeit von der Ordnungszahl des elektronegativeren Partners zeigen. Auf diesem Wege erhielt *Sirtl*<sup>36</sup> für die Normalbildungsenthalpien folgende Werte:

SiO:  $-23,7$  kcal/Mol nach<sup>32</sup>,

SiS:  $+5$  kcal/Mol,

SiSe:  $+19$  kcal/Mol,

SiTe:  $+35,5$  kcal/Mol.

Ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt, daß diese Werte sehr niedrig sind. Werden unsere Ergebnisse für SiO, SiS und SiSe sowie der Wert *Bre-*



*bericks*<sup>35</sup> für das SiTe gegen die Ordnungszahl des Chalkogens aufgetragen, ergibt sich eine sehr gute lineare Abhängigkeit (Abb. 6).

Während die Monochalkogenide des Germaniums, Zinns und Bleis bekanntlich unter Normalbedingungen stabile kristalline Verbindungen sind, bilden die Kondensationsprodukte des SiO, SiS, SiSe und CS röntgenamorphe Polymere. SiTe und CSe konnten nur unter besonderen Bedingungen im Gaszustand und CTe bisher noch gar nicht beobachtet werden. Auf die besondere Stellung des CO soll hier nicht eingegangen werden.

Das ähnliche Verhalten der Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen zeigt sich bei der Polymerisation, die als Radikalkettenpolymerisation verläuft, wie u. a. EPR-Untersuchungen bestätigen<sup>13, 15, 37</sup>. Sehr aktive Produkte, die durch ein großes Temperaturgefälle zwischen Gas und Kondensationsfläche erhalten werden, verglühten auch in Inertgasatmosphäre spontan, in Verbindung mit einer teilweisen Disproportionierung, wobei die beginnende Erwärmung primär dem fortschreitenden Polymerisationsvorgang zugeschrieben werden kann: Vernetzung der zunächst gebildeten Kettenmoleküle. Auch die von *Stuedel*<sup>37</sup> beschriebene Umsetzung von CS mit festem Se bzw. Te zu CSSe bzw. CSTe findet ihre Parallele in dem von uns bei der Vakuumsublimation beobachteten Vorgang der Reaktion von SiS und SiSe mit S und Se.

Da die über CS publizierten Eigenschaften zu einer Einordnung der Verbindung als carbenanaloge Substanz führten, scheint eine ähnliche Aussage für die monomeren Siliciummonochalkogenide nicht unlogisch. Weitere chemische Beweise wären jedoch noch zu erbringen.

### Literatur

- <sup>1</sup> R. Schwarz, *Angew. Chem.* **67**, 119 (1955).
- <sup>2</sup> Patent der Bayer-AG, Fr. 1.520.125 Cl. B 44 d; *Chem. Abstr.* **70**, 107600 (1969).
- <sup>3</sup> B. A. Libbert, U.S.-Pat. 3 356 523 (Cl 117—33,3).
- <sup>4</sup> J. A. Golikow und R. S. Nachmanson, *Versuchsgeräte und Versuchstechnik*; Moskau, Isdatelstwo Akad. Nauk SSSR **1968**, 196.
- <sup>5</sup> D. S. Allam, J. Watkins und K. E. G. Pitt, *Thin Solid Films* **3**, R 1 (1969).
- <sup>6</sup> A. Wolkenberg und K. E. G. Pitt, *Vacuum* [London] **17**, 559 (1967).
- <sup>7</sup> Vas D. Sehgal, *J. Iron Steel Inst.* [London] **207**, 95 (1969).
- <sup>8</sup> Vas D. Sehgal, l. c. **207**, 101 (1969).
- <sup>9</sup> T. L. Chu, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1207 (1968).
- <sup>10</sup> A. Rai-Choudhury und J. Naraika, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 539 (1969).
- <sup>11</sup> H.-H. Emons und H. Boenicke, *J. prakt. Chem.* **18**, 11 (1962).
- <sup>12</sup> H.-H. Emons und P. Hellmold, *Z. anorg. allgem. Chem.* **341**, 78 (1965).
- <sup>13</sup> H.-H. Emons und P. Hellmold, l. c. **355**, 265 (1967).
- <sup>14</sup> H.-H. Emons und S. Möhlhenrich, *Z. Chem.* **8**, 31 (1968).
- <sup>15</sup> H.-H. Emons und L. Theisen, *Z. anorg. allgem. Chem.* **361**, 321 (1968).

- <sup>16</sup> *L. Theisen*, Dissertation, Merseburg (1970).
- <sup>17</sup> *E. S. Chambers*, *E. L. Lee* und *R. D. Morrison*, U.S. At. Energy Comm. **1968**, UCRL-50649.
- <sup>18</sup> Autorenkollektiv: Thermodynamische Eigenschaften anorganischer Stoffe, S. 60, 126, 144. Moskau: Atomizdat. 1965.
- <sup>19</sup> *A. A. Kudrjawsew*, *Chimija i tehnologija Selena i Tellura*, 2. Aufl., S. 311. Moskau: Verlag Metallurgija. 1968.
- <sup>20</sup> *R. Rocquet* und *M. F. Ancey-Moret*, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1038.
- <sup>21</sup> *G. Herfurth*, Umgang mit Zufallsgrößen, Teil I, BSB B. G. Leipzig: Teubner. 1970.
- <sup>22</sup> *K. K. Kelley* und *E. G. King*, U.S. Dept. Interior. Bur. Mines, Bull. **592**, 159 (1961).
- <sup>23</sup> *A. N. Nowikow*, J. prikl. Chim. **20**, 431 (1947).
- <sup>24</sup> *G. Grube* und *H. Speidel*, Z. Elektrochem. **53**, 339 (1949).
- <sup>25</sup> *N. C. Tombs* und *A. J. E. Welch*, J. Iron Steel Inst. **172**, 69 (1952).
- <sup>26</sup> *W. Hertl* und *W. W. Pultz*, J. Amer. ceram. Soc. **50**, 378 (1967).
- <sup>27</sup> *K. K. Kelley*, U.S. Dept. Interior Bur. Mines Bull. **592**, 114 (1961).
- <sup>28</sup> *P. W. Gel'd* und *M. I. Kotschnew*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **61**, 649 (1948).
- <sup>29</sup> *R. Hörnle*, Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1950; vgl. auch *H. Schäfer* und *R. Hörnle*, Z. anorg. allgem. Chem. **263**, 261 (1950).
- <sup>30</sup> *K.-G. Günther*, Glastechn. Ber. **31**, 9 (1958).
- <sup>31</sup> *C. N. Cochran* und *L. M. Foster*, J. Physic. Chem. **66**, 380 (1962).
- <sup>32</sup> *C. D. Thurmond* und *C. J. Frosch*, J. elektrochem. Soc. **111**, 184 (1964).
- <sup>33</sup> *F. Weibke* und *O. Kubaschewski*, Thermochemie der Legierungen, S. 101f. Berlin: Springer. 1943.
- <sup>34</sup> *M. W. Kamenzew* und *J. L. Wert*, J. obschtsch. Chim. **26**, 307 (1956).
- <sup>35</sup> *R. F. Brebrick*, J. Chem. Phys. **49**, 2584 (1968).
- <sup>36</sup> *E. Sirtl*, Z. Naturforsch. A **21**, 2001 (1966).
- <sup>37</sup> *R. Steudel*, Z. anorg. allgem. Chem. **361**, 180 (1968).