

УДК 539.213+546.19'23

ХИМИЯ

Б. Т. КОЛОМИЕЦ, В. М. ЛЮБИН, В. П. ШИЛО
**РАСТВОРЕНИЕ СЕЛЕНИДА МЫШЬЯКА
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

(Представлено академиком В. М. Тучкевичем 14 VI 1971)

На основании ранних исследований химической стойкости халькогенидных стекол было сделано заключение, что эти стекла не поддаются воздействию органических растворителей, растворяясь только в щелочах⁽¹⁾. В работе⁽²⁾ показано, что пленки некоторых халькогенидных стекол (As_2Se_3 , As_2S_3 , $TlAsSe_2$) частично или полностью растворяются при длительной выдержке в парах некоторых органических веществ, таких как хинолин, пиридин, диэтиламин, моноэтаноламин и пр. Учитывая, что при изучении растворения халькогенидных стекол могут быть получены сведения об их структуре, важные для понимания электрофизических свойств этих материалов, в настоящей работе проведено исследование процесса растворения одного из типичных стеклообразных халькогенидных материалов — селенида мышьяка (As_2Se_3) в органических растворителях аминного ряда (диэтиламин, диметиламин). Параллельно проводились опыты по растворению As_2Se_3 в щелочах, при постановке которых учитывались результаты, полученные в работах^(3,4).

В ходе исследований установлено, что растворение стеклообразного As_2Se_3 в органических растворителях проходит через стадию набухания, которая особенно отчетливо выражена в случае растворения в диэтиламине.

Для величины коэффициента набухания стеклообразного As_2Se_3 , измельченного в порошок, $\alpha = (m - m_0) / m$ (m_0 — вес до набухания, m — вес после набухания) были получены стационарные значения $\alpha = 0,75 - 0,8$, что соответствует увеличению веса исходного порошка в 4—5 раз.

Изучение кинетики процесса набухания показало, что в случае диэтиламина набухание происходит длительно, с постоянной времени в несколько суток. При растворении стеклообразного As_2Se_3 в диметилаmine процесс набухания проходит значительно быстрее, за несколько десятков минут. Поскольку эффект набухания характерен только для высокомолекулярных веществ, полученные данные позволили сделать заключение, что стеклообразный As_2Se_3 имеет полимерное строение.

Представлялось интересным выяснить, сохраняется ли полимерная структура As_2Se_3 в растворах. Для этого изучалась вязкость растворов As_2Se_3 при помощи капиллярных вискозиметров Оствальда с различными диаметрами капилляров. В качестве растворителей использовали диэтиламин и 33% раствор диметиламина в воде, времена течения которых были равны 40 и 55 сек. соответственно. В большинстве случаев растворы As_2Se_3 в диэтилаmine и диметилаmine имели время течения, близкое к времени течения соответствующего растворителя. Однако некоторые из исследованных растворов As_2Se_3 в диэтилаmine ($C \approx 0,3\%$) вначале характеризовались временем течения, приблизительно в 1,5 раза превышающим время течения растворителя, что свидетельствовало о наличии макромолекул в растворе (укажем, что наблюдение растворов в пучке сильного света не показало присутствия коллоидных частиц).

Учитывая плохую стабильность растворов, проведено изучение кинетики процесса растворения весовым методом. Исследуемый As_2Se_3 измель-

чался в порошок и отсепарированные частицы порошка размерами от 100 до 200 мкм погружались в специальный, пронизаемый для растворителя шелковым мешочке в сосуд с растворителем. Растворение проводилось при постоянной температуре $24 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Через определенное время мешочек с порошком извлекали из растворителя, высушивали до постоянного веса и взвешивали. В качестве растворителей использовались 33% раствор диметиламина и 33% раствор КОН в воде.

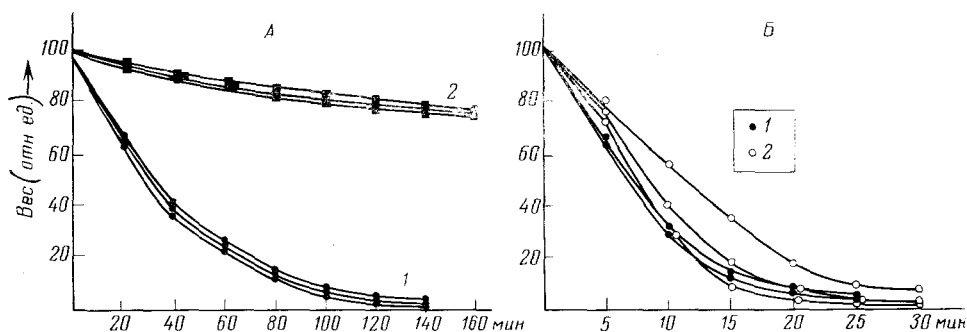


Рис. 1. Кинетика растворения стеклообразного (1) и поликристаллического (2) As_2Se_3 в 33% растворе диметиламина (А) и в 33% растворе КОН (Б)

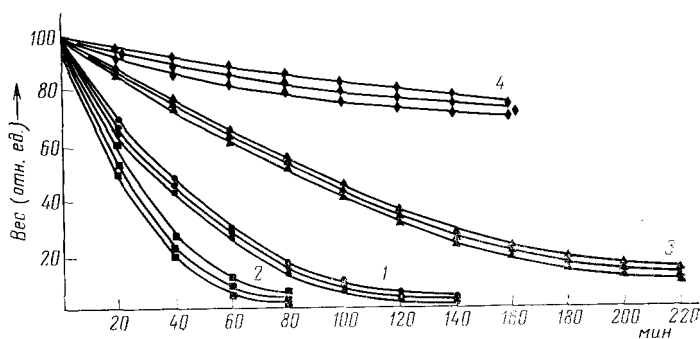


Рис. 2. Кинетика растворения в 33% растворе диметиламина стеклообразных As_2Se_3 (1), $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot \text{J}_{0.12}$ (2), $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot \text{Ge}_{0.12}$ (3) и $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot \text{Cu}_{0.12}$ (4)

Дебаеграммы, полученные с порошков до и после пребывания в растворителях, не показали каких-либо структурных изменений, например появления кристаллической фазы.

На рис. 1А приведены типичные кривые, характеризующие кинетику растворения стеклообразного As_2Se_3 в растворе диметиламина (кривые 1). Там же приведены характеристики кинетики растворения в том же растворителе поликристаллического порошкообразного As_2Se_3 (кривые 2). Видно, что процесс растворения поликристаллического материала весьма существенно затянут по сравнению с растворением стеклообразного материала.

На рис. 1Б показаны характеристики кинетики растворения стеклообразного и поликристаллического As_2Se_3 в растворе калиевой щелочи. Легко видеть, что в этом случае скорости растворения стеклообразного и поликристаллического материалов сравнительно близки и что растворение в щелочном растворе проходит значительно быстрее, чем в растворе диметиламина. Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Растворение As_2Se_3 в органическом растворителе происходит ана-

логично растворению органических полимеров и сводится к проникновению молекул растворителя в пространство между макромолекулами As_2Se_3 , сопровождаемому набуханием и образованием молекулярного раствора, который впоследствии разрушает. Различие в растворении стеклообразного и поликристаллического материалов связано с более плотной упаковкой макромолекул в кристаллическом As_2Se_3 , затягивающей процесс проникновения в него молекул растворителя.

Растворение в щелочном растворителе сводится к разрыву химических связей в As_2Se_3 , что и приводит к близкому виду кинетических кривых растворения стеклообразного и поликристаллического As_2Se_3 , характеризующихся весьма незначительными различиями ближнего порядка (^{5, 6}).

Далее, проведено изучение кинетики растворения в растворе диметиламина и в щелочном растворителе стеклообразного As_2Se_3 , в который были введены добавки различных элементов (J, Ge, Cu) в количестве ≈ 2 ат.%. Указанные элементы были выбраны в связи с имеющимися данными о том, что они либо разрыхляют (J), либо упрочняют (Ge, Cu) структуру стекла за счет появления более слабых или более сильных межатомных связей. Специальные измерения показали, что физико-химические свойства всех названных материалов (микротвердость, плотность, температура размягчения) практически не отличаются от соответствующих свойств чистого стеклообразного As_2Se_3 .

Характеристики кинетики растворения, приведенные на рис. 2 и 3, показывают, что скорость растворения в растворе диметиламина весьма сильно изменяется при введении в стеклообразный As_2Se_3 малых количеств выбранных элементов, увеличиваясь при введении J и уменьшаясь при введении Ge и Cu. Особенно сильно сказывается введение Cu. Скорость растворения As_2Se_3 в щелочном растворителе при введении указанных элементов изменяется в ту же сторону, однако значительно более слабо.

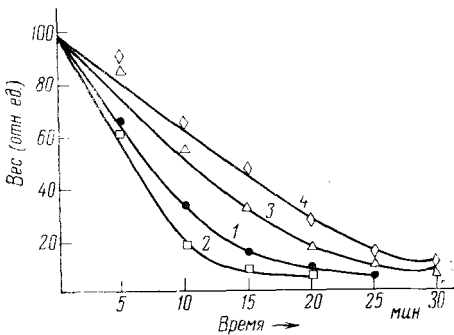


Рис. 3. Типичные характеристики кинетики растворения в 33% растворе KOH стеклообразных селенидов мышьяка. Обозначения те же, что на рис. 2

Полученные данные свидетельствуют о том, что введенные элементы существенно изменяют полимерную структуру As_2Se_3 . Атомы Ge и Cu, по-видимому, сшивают концы макромолекул, затрудняя проникновение молекул растворителя, а атомы J уменьшают размеры макромолекул и облегчают проникновение молекул растворителя.

В то же время, в связи с малым количеством введенных добавок, структура ближнего порядка изменяется незначительно, что приводит к слабому изменению физико-химических свойств и скорости растворения в щелочном растворителе.

Укажем здесь, что применительно к аморфному селену, который является линейным полимером, на основании изучения физико-химических и электрофизических свойств уже давно был сделан вывод, что одни введенные элементы (As, P) сшивают концы полимерных цепочек, в то время как другие элементы (галогены) укорачивают полимерные цепочки (^{7, 8}).

Полученные в настоящей работе результаты служат убедительным подтверждением полимерной природы стеклообразных халькогенидных полупроводников, которая ранее предполагалась на основании результатов calorиметрических, акустических, термомеханических и рентгенографических исследований (⁹⁻¹²).

Исследование процессов набухания и растворения в органических растворителях является чувствительным методом изучения полимерной структуры стеклообразных халькогенидных полупроводников. Сочетание подоб-

ных исследований с изучением электрофизических и оптических свойств халькогенидных полупроводников позволит, по-видимому, более полно понять особенности энергетического спектра и механизма транспорта носителей заряда в этих материалах, которые, безусловно, связаны с характером полимерной структуры.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
6 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Т. Колomiets, *Phys. Stat. Solid.*, **7**, 359 (1965). ² А. П. Поротников, Б. Д. Луфт, *Неорганические материалы*, **6**, 2097 (1970). ³ Р. Л. Мюллер, З. У. Борисова, Н. И. Гребенщикова, *ЖПХ*, **34**, 533 (1961). ⁴ З. У. Борисова, О. В. Ильинская, Цзипь Чжан, *Вестн. Ленингр. ун-в.* № 22, 165 (1962). ⁵ А. А. Вайполин, Е. А. Порай-Кошиц, *ФТТ*, **5**, 256 (1963). ⁶ С. А. Дембовский, А. А. Вайполин, *ФТТ*, **6**, 1769 (1964). ⁷ Н. Krebs, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **265**, 156 (1951). ⁸ A. V. Tobolsky, G. D. T. Owen, A. Eisenberg, *J. Coll. Sci.*, **17**, 717 (1962). ⁹ В. А. Романовский, В. В. Тарасов, *Сборн. Стеклообразное состояние*, Изд. АН СССР, 1960, стр. 474. ¹⁰ В. А. Рагобыльская, В. В. Тарасов, *Сборн. Стеклообразное состояние*, Изд. АН СССР, 1960, стр. 396. ¹¹ К. Кагеуаша, М. Имаока et al., *Progr. Polym. Phys. Japan*, **12**, 253 (1969). ¹² В. В. Тарасов, Г. М. Баргтенев и др., *Сборн. Стеклообразное состояние*, «Наука», 1965, стр. 167.