

сохраняющейся плотнейшей упаковки и это позволяет дегидратации происходить без разрушения монокристаллов.

Примечательна подвижность атомов при структурном превращении. Наибольшей «инертностью» обладают входящие в каркас крупные атомы О. Смещения кислорода в «неизменном» пакете —  $0,15 \text{ \AA}$ , в пакете с перестроившимися атомами Al-большие — до  $0,94 \text{ \AA}$ ; не входящий в алюмокислородный каркас атом О смещается на  $1,64 \text{ \AA}$ ; амплитуда перемещения Са и Al до  $2,76$  и  $2,45 \text{ \AA}$ .

УДК 541.124-16:546.57'47'46'231-383:546.546.21:546.234-31

*В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. М. Горяев, А. Н. Мурашкевич*

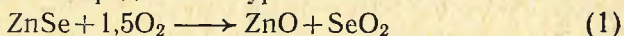
### ОКИСЛЕНИЕ СЕЛЕНИДОВ ЦИНКА, КАДМИЯ, МЕДИ (I) КИСЛОРОДОМ И ДВУОКИСЬЮ СЕЛЕНА

Исследование характера и последовательности процессов, происходящих при окислении селенидов металлов кислородом и газообразной двуокисью селена, имеет важное значение для полупроводниковой техники. Однако в литературе имеются лишь единичные работы по окислению селенидов кислородом, данные которых противоречивы, а сведения о взаимодействии селенидов с газообразной двуокисью селена в литературе отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение кинетики и химизма окисления селенидов цинка, кадмия, меди (I) кислородом и двуокисью селена.

Взаимодействие указанных селенидов с  $\text{SeO}_2$  и кислородом изучали в зависимости от температуры ( $300\text{--}800^\circ\text{C}$ ), содержания кислорода (1,0; 4,0; 10,0; 21 об. %) и двуокиси селена (0,1; 1,0; 4,0 об. %) в газовой фазе при различной продолжительности опыта (0,25; 0,5; 1, 2, 3, 4, 5 ч). Твердые продукты взаимодействия анализировали с помощью методов элементарного химического, фазового химического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии.

При окислении селенида цинка кислородом во всех случаях в твердых продуктах реакции удается обнаружить только две фазы: исходный селенид цинка и окись цинка, а в возгонах — только двуокись селена. Исходя из этого химизм указанного взаимодействия можно представить уравнением

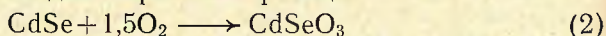


Исследование кинетики окисления  $\text{ZnSe}$  кислородом показало, что при постоянной концентрации  $\text{O}_2$  в газовой смеси с повышением температуры скорость окисления меняется по сложному закону. Если, например, при повышении температуры от

400 до 500°C (концентрация  $O_2$  21 об. %) скорость окисления возрастает примерно в 6 раз, то при последующем увеличении температуры до 600 и 700°C повышается только в 1,5 раза. Подобная закономерность сохраняется и при концентрациях кислорода 4 и 10 об. %  $O_2$ .

Изменение концентрации кислорода в газовой смеси в широких пределах (4—21 об. %) незначительно влияет на скорость окисления селенида цинка.

При окислении селенида кадмия кислородом в твердых продуктах взаимодействия при 400 и 500°C обнаружены только две фазы:  $CdSe$  и  $CdSeO_3$ . Следовательно, в отличие от  $ZnSe$  при окислении селенида кадмия протекает реакция



При повышении температуры до 600°C наблюдается выделение  $SeO_2$  в газовую фазу, что связано с разложением образовавшегося  $CdSeO_3$ . В твердых продуктах реакции обнаружены  $CdSeO_3$ , окись и исходный селенид кадмия. Однако скорость разложения  $CdSeO_3$  в этих условиях, по-видимому, невелика, поэтому в твердых продуктах реакции остается довольно большое количество селенита кадмия. При 700°C скорость разложения  $CdSeO_3$  становится соизмеримой со скоростью окисления  $CdSe$  и основным твердым компонентом в продуктах реакции является окись кадмия. Таким образом, окисление  $CdSe$  кислородом протекает с образованием промежуточного продукта  $CdSeO_3$  и дальнейшим разложением его на  $CdO$  и  $SeO_2$ .

Кинетические данные, полученные при окислении  $CdSe$  кислородом позволили установить, что в интервале 400—600°C скорость окисления  $CdSe$  невелика. Резкий подъем ее наблюдается в интервале температур 600—700°C.

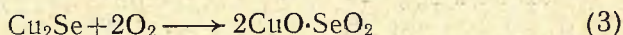
Окисление селенида одновалентной меди кислородом при 400°C протекает с незначительной скоростью с образованием в качестве твердого продукта реакции  $2CuO \cdot SeO_2$ .

При этой температуре даже при большой продолжительности опыта (5 ч) не наблюдалось выделение селена в газовую фазу. При 500°C окисление  $Cu_2Se$  протекает с большой скоростью, и в твердой фазе наряду с  $Cu_2Se$  и  $2CuO \cdot SeO_2$  обнаруживается окись меди, а в возгонах — двуокись селена. Большое различие в скоростях окисления  $Cu_2Se$  при 400 и 500°C объясняется, по-видимому, тем, что селенитные соединения меди покрывают плотной пленкой поверхность селенида меди и препятствуют доступу кислорода к свежей поверхности  $Cu_2Se$ . При разложении фазы  $2CuO \cdot SeO_2$  при 500°C и более высоких температурах с выделением  $SeO_2$  эта пленка разрушается и к тому же вводится в зону реакции еще один окислитель (двуокись селена), который (как будет показано ниже) активно окисляет  $Cu_2Se$ .

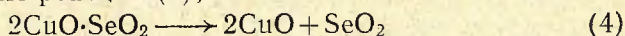
При температуре 600°C в твердых продуктах окисления селенитные соединения меди не обнаруживаются, что свидетельствует о нестабильности оксоселенита меди в этих условиях. При 700°C процесс окисления заканчивается за 15 мин. В твердом продукте не обнаружен ни селенитный, ни общий селен и происходит полная отгонка селена в виде SeO<sub>2</sub>.

На основании полученных результатов окисление селенида меди (I) кислородом представляется следующими уравнениями реакций:

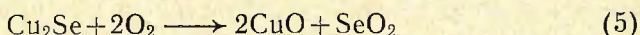
400°C



500°C — вначале реакция (3), а затем



600—700°C



При 600 и 700°C не исключается возможность весьма быстрого протекания реакции (3) как трудно фиксируемой промежуточной стадии.

Окисление селенидов цинка и кадмия газообразной двуокисью селена проводили в условиях, аналогичных условиям окисления указанных селенидов кислородом. Было установлено, что двуокись селена более активно окисляет селениды, чем кислород. Так, при одинаковой концентрации O<sub>2</sub> и SeO<sub>2</sub> в газовой фазе (4 об. %), продолжительности опыта 0,5 ч и температурах 400, 500 и 600°C кислород окисляет селенид цинка соответственно на 7,5; 50,2; 67,0%, тогда как при применении двуокиси селена эти величины составляют 30,4; 96,0; 98,5%.

Аналогичная картина наблюдается и при окислении селенида кадмия. Кислород и двуокись селена в количестве 4 об. % при температурах 400, 500 и 600°C и продолжительности опыта 0,5 ч окисляют CdSe соответственно на 4,2; 5,6; 12,5% и 17,3; 22,5; 37,5%.

Гораздо более высокой окислительной активностью SeO<sub>2</sub> по отношению к селенидам металлов, чем кислорода, можно, по-видимому, объяснить резкое возрастание скорости окисления селенидов кислородом в тот момент, когда начинают разлагаться промежуточные селенитные соединения и в зоне реакции появляется SeO<sub>2</sub>.

Обнаруженный факт более высокой окислительной активности SeO<sub>2</sub> по сравнению с O<sub>2</sub> является довольно неожиданным, так как газообразная SeO<sub>2</sub> (в отличие от таких известных окислителей, как H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, окислы азота и т. д.), как показывают термодинамические расчеты, термически устойчивое соединение в широком интервале температур.

Это заставляет предполагать возможность распада  $\text{SeO}_2$  в ходе реакции на  $\text{SeO}$  и  $\text{O}$  и активного участия образующихся нестабильных форм в окислении селенидов металлов.

УДК 541.124-16:546.41.7'234'212-386

*В. Н. Макагун, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский*

## О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ДИ- И МОНОГИДРАТОВ СЕЛЕНИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методами термического анализа (ДТА и ТГА), дифференциальной термобарометрии (ДТБ), ИК-спектроскопии, протонного магнитного резонанса и рентгенофазового анализа изучено состояние воды в зависимости от природы катиона и типа гидрата и в связи с этим особенности термической дегидратации и диссоциации изоструктурных селенитов переходных металлов типа  $\text{MSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ . Моногидраты получены независимыми синтезами и не являются продуктами дегидратации дигидратов.

Все изученные дигидраты характеризуются близким типом связывания воды, при этом координированная металлом молекула воды участвует в образовании сильной Н-связи с анионом (12—17 ккал/моль), что приводит к значительному искажению молекулы. Если за меру этого искажения принять разность частот колебаний «свободной» и связанной Н-связью ОН-группы одной и той же молекулы воды, то для дигидратов селенитов  $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  эта разность имеет значения 480, 490, 530, 610, 430  $\text{см}^{-1}$  соответственно и изменяется согласно ряду устойчивости комплексных соединений.

Даже при низких температурах в дигидратах селенитов  $\text{Co}, \text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  обнаруживаются заметные количества делокализованных по линии Н-связи протонов. Их концентрация возрастает с повышением температуры и достигает максимума перед началом дегидратации. Например, для селенита меди она составляет ~ 7% от общего количества протонов при  $T = 100^\circ\text{C}$ . В соединениях  $\text{Zn}$  свободные протоны не обнаруживаются.

Дигидраты обезвоживаются многостадийно.

При полной дегидратации солей  $\text{Co}, \text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  наблюдается частичный распад селенитаниона (до нескольких мольных процентов). Степень этого распада не зависит от условий дегидратации и качественно пропорциональна степени искажения молекулы воды (энергии образуемой ею Н-связи) и концентрации свободных протонов. Селениты  $\text{Mn}$  и  $\text{Zn}$  дегидратируются стехиометрически.