

© Михайлов М. Д.*, Аникина Н. А.**

О ВЛИЯНИИ РЕЖИМОВ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ПЛЕНОК

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
факультет технологии и исследования материалов,
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,

** Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26,
e-mail: Mikhail@ftim.spbstu.ru

Исследованы локальные скорости растворения халькогенидных пленок на основе сульфида мышьяка в растворах двух типов — в щелочных водных растворах и в растворах аминов. Изучен вклад диффузионных и гидродинамических составляющих в скорость растворения. Показано, что возможный вклад диффузионных стадий в общую скорость взаимодействия пленок с растворами щелочи обусловлен медленной десорбцией продуктов реакции с поверхности раздела фаз. Накопление в растворах дипентиламина продуктов взаимодействия способствует увеличению скорости растворения пленок, в то время как при реакции со щелочью продукты реакции оказывают ингибирующее действие. Различие между используемыми растворителями дипентиламина может заключаться в различии их способности образовывать с серой промежуточные соединения, обладающие разной нуклеофильностью.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, скорость растворения в щелочах и аминах, вклад диффузионных и гидродинамических процессов в скорость растворения.

Введение. Растворение (травление) твердого тела происходит, как правило, путем взаимодействия с раствором или газом на границе раздела фаз. Процесс химического травления является многостадийным и включает в себя не менее трех элементарных стадий: подвод реагента к поверхности раздела, химическая реакция между реагентом и атомами твердого тела на поверхности и отвод продуктов реакции. Первая и третья стадии являются диффузионными, и их скорости определяются, главным образом, свойствами среды (раствора или газа) — скоростью диффузии реагента или продукта реакции. В случае, когда лимитирующей стадией является взаимодействие реагента с атомами твердого тела на поверхности, скорость процесса растворения будет определяться такими факторами, как свойства травящей среды, свойства твердого тела и строение границы раздела фаз [1, 2].

При диффузионном ограничении скорость растворения может быть увеличена путем перемешивания раствора. Согласно современным представлениям, изменение скорости движения жидкости вблизи поверхности твердого тела происходит в пределах некоторого слоя толщиной $\delta_{гр}$, называемого граничным слоем Прандтля, где скорость движения жидкости нарастает от нуля до предельного значения. Этот слой

Поступило 16 февраля 2010 г.

называется также диффузионным [M1] пограничным слоем. Толщина диффузионного пограничного слоя δ определяется выражением [1]

$$\delta \approx D^{1/6} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{U}}, \quad (1)$$

где U — скорость набегающего потока жидкости, x — расстояние от точки набегания жидкости на тело, ν — вязкость жидкости и D — коэффициент диффузии частиц.

Р. Л. Мюллер [3] впервые обратил внимание на тот факт, что скорость растворения твердых тел определяется прочностью химических связей в твердом теле, особенно для веществ с ковалентным типом связи. В этом случае самой медленной стадией процесса будет выход атома твердого тела с его поверхности в объем раствора, а не процесс подвода реагента и отвода продуктов реакции. Очевидно, что при таком кинетически контролируемом процессе растворения его скорость не должна зависеть от скорости перемешивания раствора и других гидродинамических условий.

Кинетика травления ковалентно увязанных твердых тел подробно рассматривалась в работах [4, 5] на примере монокристаллов кремния и германия. Процесс растворения может быть описан последовательностью трех стадий (без учета возможного вклада диффузии реагента или продукта):



Здесь A — реагент, B — продукт реакции, S — поверхностный атом твердого тела, AS , BS — молекулы реагента и продукта, соответственно, адсорбированные на поверхности. При реакции твердого тела с раствором на каждой стадии происходят изменения в сольватной оболочке реагента или продукта реакции, поэтому следует ожидать сильного влияния природы растворителя и реагента на кинетику растворения твердых тел.

Кинетика растворения стеклообразного сульфида мышьяка в растворах щелочи была детально изучена в [6; 7, с. 206]. Было показано, что при растворении стекол почти всегда наблюдается слабое, но, тем не менее заметное влияние перемешивания на скорость растворения.

При растворении стекол системы $As-S$, обогащенных серой по сравнению со стехиометрией As_2S_3 (составы $As_{20}S_{80}$ и $As_{10}S_{90}$), на их поверхности образуется плотный осадок серы. Этот осадок мешает получению воспроизводимых результатов. В стеклах системы $As-S$, обогащенных мышьяком, по мере растворения образца в растворе выделяется коричневый осадок мышьяка или состава AsS [7, с. 209].

В [8] для количественной оценки вклада диффузионной стадии в кинетику растворения стеклообразного сульфида мышьяка использовали метод вращающегося диска. В результате было установлено, что концентрация гидроксид-ионов на поверхности раздела фаз далека от нулевой в неподвижном растворе. Значение коэффициента диффузии частиц, подвод которых ответствен за влияние перемешивания на скорость процесса, с точностью до порядка совпадает с коэффициентом диффузии гидроксид-ионов. Факт слабого влияния перемешивания на скорость растворения стеклообразного As_2S_3 был объяснен действием вторичных факторов, например, изменением плотности раствора в результате реакции. Наблюдающиеся в эксперименте концентрационные зависимости скорости и энергии активации растворения в растворах щелочи авторы [8, 9] объясняют с позиций взаимодействия твердое тело—раствор через промежуточную стадию адсорбции реагента. Как известно (см., например, [4, 5]), наличие быстрой промежуточной стадии адсорбции должно приво-

дуть к концентрационной зависимости порядка реакции: первый порядок при малых концентрациях и нулевой — при больших. Кроме того, энергия активации растворения при малых концентрациях должна быть уменьшена на величину теплоты адсорбции частиц реагента из раствора. Для реакции взаимодействия As_2S_3 с растворами щелочи оба этих следствия наблюдались, хотя и были осложнены вторичными процессами.

Таким образом, причина слабого влияния перемешивания на скорость растворения стекол системы $As-S$ и других халькогенидных стекол требует уточнения. Цель настоящей работы — исследование кинетики растворения стеклообразных пленок системы $As-S$ в водных растворах щелочи и неводных растворах дипентиламина в зависимости от гидродинамических условий эксперимента (геометрии опыта), концентрации травящих растворов и состава пленки.

Методика эксперимента. В данной работе использовались пленки системы $As-S-Se$ толщиной 1 мкм, полученные термическим испарением стекол соответствующих составов в вакууме 10^{-5} Торр. Для измерений скорости растворения использовались пленки на стеклянных подложках размером 40×40 мм².

Скорость растворения халькогенидных пленок в щелочных растворах измеряли в растворах двух составов — просто в растворе гидроксида калия и в растворе щелочи с постоянной ионной силой, которая поддерживалась добавкой хлорида калия, так что общая концентрация электролита составляла 0.5 моль/л. Для сравнения были проведены также измерения скорости растворения в растворах дипентиламина в триэтилфосфате, которые взаимодействуют с халькогенидными стеклами как с неорганическими полимерами, расщепляя их сетку на более простые фрагменты [10]. Измерения распределения скорости растворения по поверхности пленки проводились при двух разных гидродинамических условиях — при наличии естественной конвекции (вертикальное положение пленки в перемешиваемом растворе) и при ее отсутствии (горизонтальное положение). Скорость травления пленок при горизонтальном травлении измеряли при двух положениях — образец помещали в раствор пленкой вверх и пленкой вниз.

Скорость растворения пленок определялась интерференционным методом, суть которого состоит в следующем. Образец освещается монохроматическим непоглощающимся светом с длиной волны 670 нм. Изменение толщины пленки в процессе ее растворения приводит к периодическому изменению интенсивности прошедшего через нее света благодаря интерференции световых волн, отраженных от границ раздела пленка—раствор и пленка—подложка. Интервал времени между двумя ближайшими максимумами или минимумами пропускания отвечает времени, в течение которого толщина пленки изменяется на величину $\lambda/2n$, где λ — длина волны света в вакууме, n — показатель преломления материала пленки. Соответственно линейная скорость растворения равна

$$v = \frac{\lambda}{2n\Delta t}, \quad (5)$$

где Δt — интервал времени между ближайшими максимумами или минимумами пропускания. Систематическая ошибка измерений составляет 6 %. Относительная случайная ошибка в определении скорости растворения для различных участков одной и той же пленки в одном цикле измерений во всех случаях не превышает 1 %, т. е. меньше систематической ошибки. В настоящей работе измерения скорости растворения пленок одновременно выполнялись в пяти областях пленки площадью около 1 мм² каждая, отстоящих друг от друга на расстояние от 4 до 5 мм. Такая методика позволяет измерить не только абсолютное значение скорости растворения, но и ее распределение по поверхности образца, что важно для выяснения вклада гидродинамических процессов в растворе в изменяемую скорость растворения.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре UV—3600 (Brucker). Дифференциальные спектры были получены вычитанием из оптической плотности исследуемого раствора оптической плотности растворителя для каждой длины волны.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов. Процесс растворения пленок в щелочных водных растворах является стационарным: скорость их растворения постоянна и не зависит от глубины и времени травления. На рис. 1 приведена зависимость скорости травления пленок $As_{39}S_{61}$ в щелочных растворах от концентрации реагента. Скорость травления увеличивается с ростом концентрации щелочи. Видно также, что добавление в раствор фонового электролита приводит к увеличению скорости травления в 2—3 раза, что согласуется с данными работы [9] о влиянии фонового электролита на скорость травления стеклообразного сульфида мышьяка.

На рис. 2 представлены зависимости скорости травления свежесоздаваемых пленок $As_{39}S_{61}$ от расстояния до нижнего края образца в растворах с концентрацией щелочи 0.15 (а) и 0.015 (б) моль/л при вертикальном положении пленки в растворе. При низкой концентрации щелочи (0.015 моль/л) скорость растворения пленки уменьшается по мере роста расстояния от нижнего края. Такая зависимость скорости растворения от координат согласуется с моделью Левича [1] для пластинки, подвешенной вертикально в неперемешиваемом растворе: за счет изменения плотности раствора (в нашем случае — увеличения) при химической реакции в жидкости возникает конвективный поток, направленный сверху вниз. Соответственно, толщина диффузионного граничного слоя (уравнение (1)) уменьшается сверху вниз по пластине, увеличивается скорость диффузии щелочи и увеличивается диффузионная составляющая скорости растворения. В более концентрированных растворах щелочи (0.15 моль/л) наблюдается обратный эффект — повышение скорости травления при движении от нижнего края к верхнему. Возникновение данного эффекта можно объяснить вкладом стадии десорбции продуктов реакции с поверхности раздела пленка—раствор. Адсорбированные продукты блокируют поверхность пленки и приводят к снижению скорости ее растворения. Поток десорбирующихся продуктов растворения направлен в противоположном направлении по сравнению с потоком щелочи. В результате при конвективном движении жидкости сверху вниз продукты реакции накапливаются в пограничном диффузионном слое и происходит процесс их

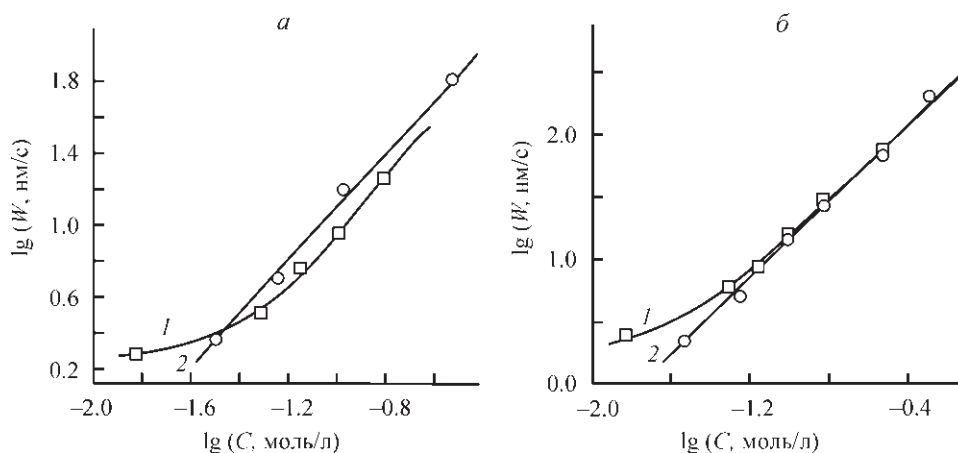


Рис. 1. Зависимость скорости растворения пленок $As_{39}S_{61}$ от концентрации реагента в растворах щелочи без добавок электролитов (а) и в растворах с постоянной ионной силой (б).

Расположение пленки в растворе: вертикально (1) и горизонтально пленкой вверх (2).

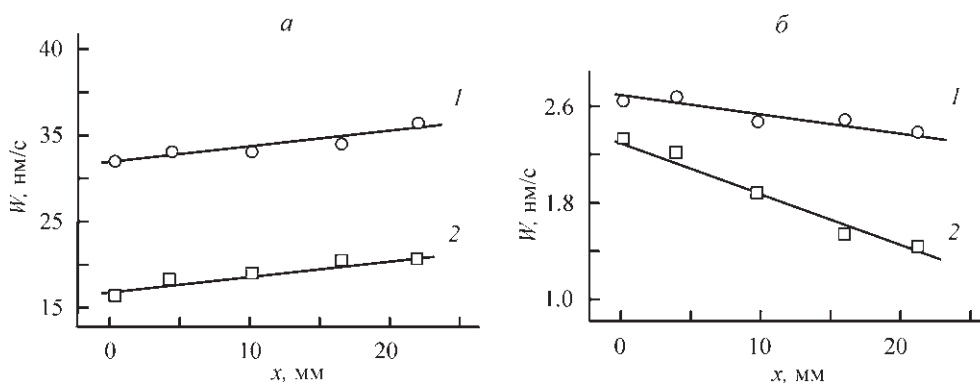


Рис. 2. Зависимость скорости растворения пленок $As_{39}S_{61}$ при вертикальном подвешивании образца от расстояния x от нижнего края пластины: в растворах щелочи с постоянной ионной силой (1); в растворах щелочи без добавок (2).

Концентрация щелочи в растворах, моль/л: 0.15 — (а), 0.015 — (б).

реадсорбции на поверхности, приводящий к уменьшению скорости растворения пленки.

Значительно более сложным для обсуждения является случай горизонтального расположения поверхности реакции. В этом случае задача расчета диффузионного потока не решена, и поэтому для горизонтального травления мы не можем провести сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими моделями, как это было сделано для вертикального травления. При горизонтальном расположении пленки скорость ее растворения остается одинаковой вдоль всей поверхности исследуемой пленки (рис. 3). Из рисунка видно, что скорость травления для пленок состава $As_{39}S_{61}$ больше в тех случаях, когда образец помещали в раствор пленкой вниз. Полученную в эксперименте разницу между скоростями травления при положении образца пленкой вверх и пленкой вниз можно интерпретировать следующим образом. Появление в растворе продуктов реакции приводит к увеличению его плотности, поэтому при положении образца в растворе пленкой вверх (1) процесс естественной конвекции будет затруднен, в результате чего отвод продуктов реакции будет осуществляться молекулярной диффузией. При положении образца пленкой вниз (2) на процесс переноса вещества, как и в случае вертикального травления, существенное влияние будет оказывать конвективное движение жидкости. Таким образом, при горизонтальном травлении скорость реакции растворения будет определяться меха-

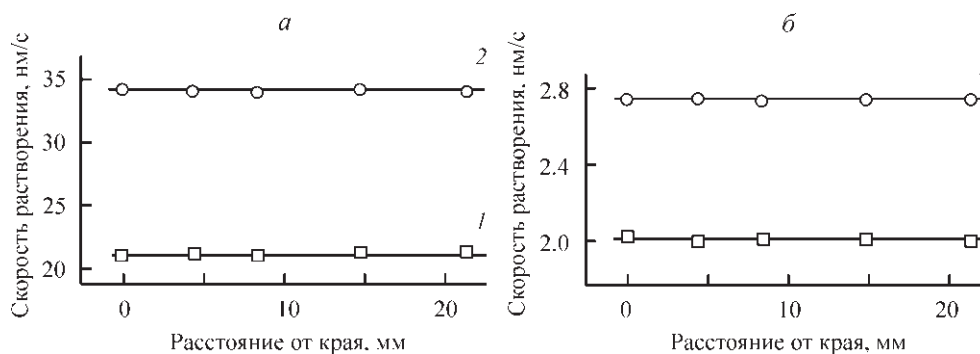


Рис. 3. Зависимость скорости растворения пленок $As_{39}S_{61}$ в водных растворах щелочи с концентрацией 0.15 (а) и 0.015 (б) моль/л от расстояния до края пластины.

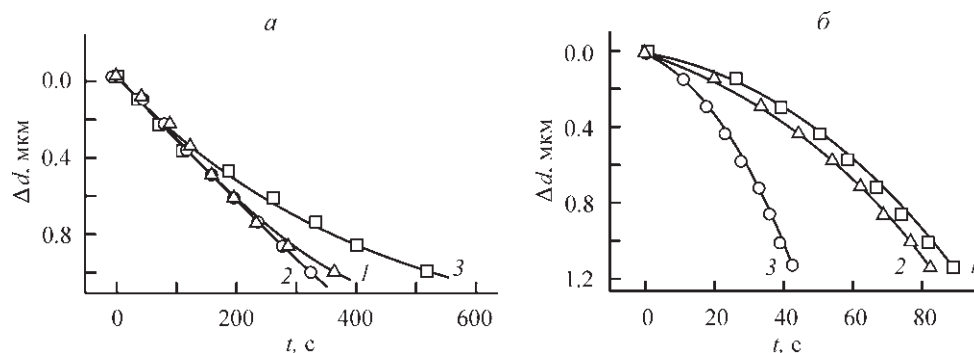


Рис. 4. Зависимость изменения толщины пленок $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$ от времени их растворения в растворах, содержащих 10 об. % ДПА, в ВН (а) и ТЭФ (б).

Расположение пленки в растворе: вертикально (1), горизонтально пленкой вниз (2), горизонтально пленкой вверх (3).

низмом, по которому осуществляется перенос вещества (конвекция или молекулярная диффузия).

В отличие от водных растворов щелочи, процесс растворения пленок в свежеприготовленных неводных растворах аминов является нестационарным. Для примера на рис. 4 приведена зависимость изменения толщины пленки от времени травления в двух растворах дипентиламина (ДПА) с концентрацией 10 об. % в валеронитриле (ВН) и триэтилфосфате (ТЭФ) при трех положениях пленки — вертикальном и горизонтальном пленкой вверх и вниз. Из-за непостоянства скорости растворения пленки по глубине далее будет обсуждаться только начальная скорость растворения, вычисляемая по первым трем пикам на интерферограммах. Концентрационные зависимости начальной скорости растворения в системах дипентиламин—растворитель представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что кажущийся порядок реакции (показатель степени n в выражении для зависимости скорости реакции от концентрации) меняется с концентрацией, причем в отличие от растворов щелочи при реакции с ДПА изменение порядка реакции с концентрацией немонотонно. При высоких концентрациях ДПА проявляется тенденция к уменьшению порядка реакции, что характерно для реакций растворения, включающих промежуточную стадию адсорбции реагента

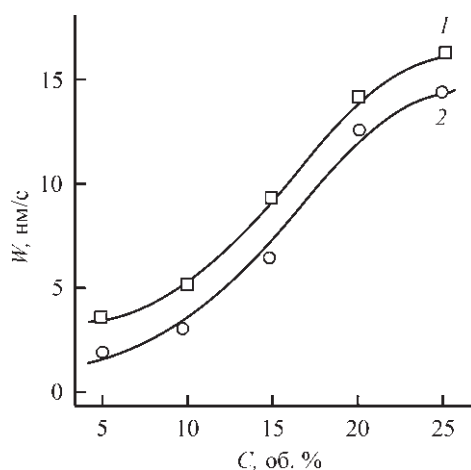


Рис. 5. Зависимость начальной скорости растворения пленок $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$ от концентрации ДПА в ТЭФ (1) и ВН (2) при вертикальном расположении образца в растворе.

на поверхности раздела фаз [5]. Такой тип концентрационной зависимости также свидетельствует о том, что исследуемая реакция является сложной многостадийной и, возможно, протекает одновременно по нескольким путям.

Рис. 6 иллюстрирует влияние накопления продукта реакции в растворе на скорость растворения пленки в отсутствие конвекции. Видно, что накопление в растворе продуктов реакции при концентрации ДПА от 5 до 25 об. % приводит к повышению скорости растворения. Подобная картина справедлива для обоих растворителей при всех концентрациях реагента. Таким образом, в отличие от реакции со щелочью, где накопление продуктов реакции в растворе приводило к снижению скорости растворения, здесь имеет место обратный эффект, т. е. по мере насыщения раствора продуктами взаимодействия пленок сульфида мышьяка с амином скорость процесса возрастает. Для реакции со щелочью мы предполагали, что снижение скорости растворения при насыщении раствора продуктами реакции связано с реадсорбцией продуктов взаимодействия из раствора на реакционную поверхность. Для аминов, учитывая возможность перехода серы из пленок в раствор, можно предположить, что сера, являющаяся одним из продуктов реакции, катализирует процесс растворения сульфида мышьяка в аминах, образуя промежуточные соединения с используемыми реагентами. Чтобы оценить влияние серы на скорость растворения, было рассмотрено взаимодействие пленок сульфида мышьяка, обогащенных и обедненных серой сверх стехиометрии, с 25%-ми растворами ДПА в используемых растворителях. Кроме того, в исследуемые растворы добавляли избыточную серу в концентрации 0—0.1 моль/л. Полученные концентрационные зависимости представлены на рис. 7. Во всех исследованных случаях гидродинамические условия влияют на скорость травления: при горизонтальном расположении пленки в растворе скорость растворения выше, чем при вертикальном. При растворении пленок состава $As_{43}S_{57}$ в растворах ДПА—ВН наблюдалось образование осадка, мешавшего регистрации изменения пропускания. Осадок не образовывался лишь при добавлении в раствор 0.1 моль/л серы, поэтому в растворах с ВН в качестве растворителя для пленок этого состава не удалось получить зависимость скорости растворения от концентрации избыточной серы в растворе. При растворении пленок $As_{43}S_{57}$ в ТЭФ происходит инверсия зависимости скорости растворения от геометрии образца: при вертикальном расположении образца добавление серы в концентрации 0—0.03 моль/л приводит к повы-

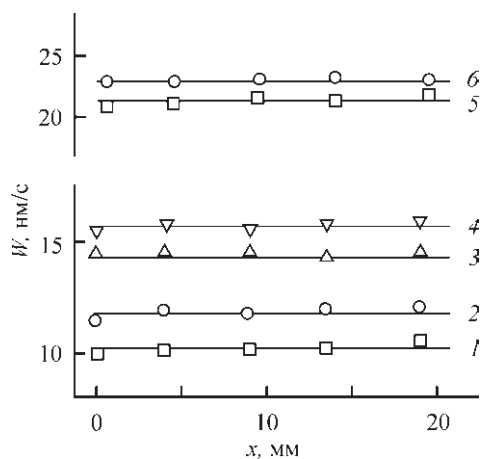


Рис. 6. Зависимость скорости растворения пленок As_2S_3 от расстояния до края образца в системе ДПА—ТЭФ: свежие растворы (а); растворы после растворения в них предыдущих образцов (б).

Концентрация дипентиламина, об. %: 5 (1), 10 (2), 25 (3). Образец расположен в растворе вертикально.

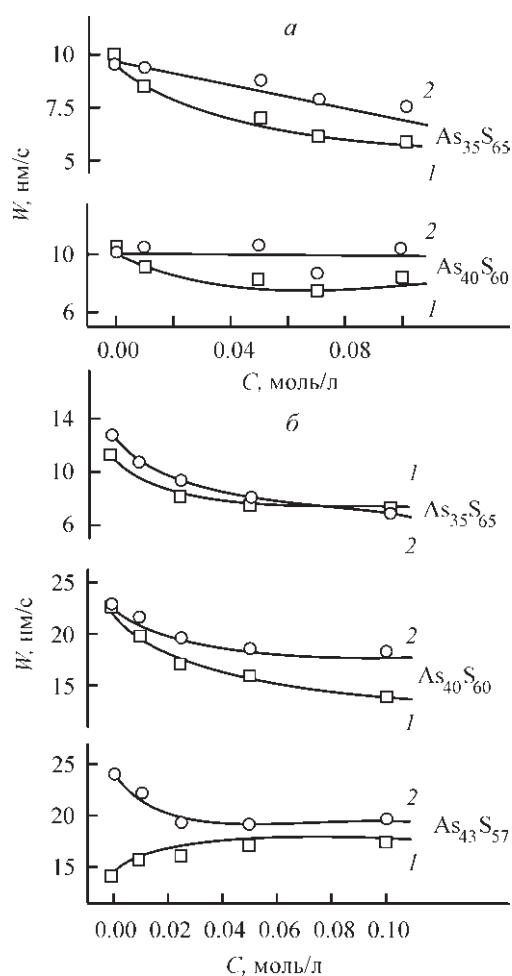


Рис. 7. Влияние состава пленок сульфида мышьяка на скорость их растворения при вертикальном (1) и горизонтальном (2) положении пленки в зависимости от концентрации серы в 25%-м растворе ДПА в ВН (а) и в 25%-м растворе ДПА в ТЭФ (б).

шению скорости растворения, а при горизонтальном расположении и при таком же содержании серы в растворе — к снижению скорости растворения.

Таким образом, величина скорости растворения пленки в растворе ДПА, а также ее зависимость от состава пленки, концентрации избыточной серы в растворе и пространственной ориентации образца в растворе зависят от используемого растворителя. Это может быть связано с тем, что при взаимодействии пленок с ВН и ТЭФ образуются молекулярные фрагменты разной величины. Второй причиной может быть разная реакционная способность серы, которая является промежуточным продуктом растворения пленок сульфида мышьяка.

В работах [10, 11] было показано, что одним из факторов, влияющих на селективность травления облученных и необлученных участков—пленок As_4S_3 , полученных ионно-лучевым распылением, является состояние серы в растворе. Мы предположили, что в нашем случае состояние серы в растворе также оказывает влияние на скорость травления. На рис. 8 представлены спектры поглощения, полученные для модельных растворов серы с концентрацией 0.01 моль/л в нескольких растворителях.

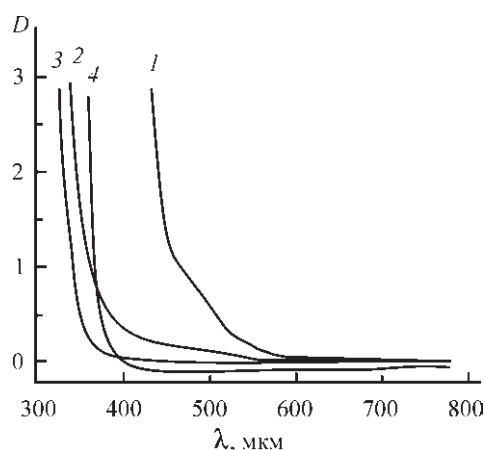


Рис. 8. Спектры поглощения 0.01 моль/л растворов серы в различных растворителях: ДПА (1), ВН (2), ТЭФ (3), тетрахлорид углерода (4).

Тетрахлорид углерода был выбран нами как растворитель, не способный активировать кольца серы и в котором сера присутствует в виде молекулярных фрагментов S_8 . Из рисунка видно, что раствор серы в дипентиламине характеризуется спектром, резко отличным от спектров серы в остальных растворителях. Согласно литературным данным [12], этот вид спектра можно объяснить тем, что при растворении серы в ДПА из колец S_8 образуются более короткие фрагменты, чем в других растворителях.

Растворы продуктов взаимодействия свежесоздаваемых пленок As_2S_3 с ДПА окрашиваются в желтый и бледно-желтый цвет в растворах ВН и ТЭФ, соответственно. Было проведено исследование спектров поглощения растворов серы (0.01 моль/л) в 25%-м ДПА в ВН и в ТЭФ. При растворении серы в системе ДПА—ТЭФ раствор приобретает бледно-зеленую окраску, которая почти мгновенно переходит в бурокоричневую. В растворе серы в ДПА с ВН такого перехода окраски не наблюдалось, раствор сразу окрашивался в красно-коричневый цвет. Дифференциальные спектры поглощения коричневых растворов представлены на рис. 9. Для ВН из-за большой

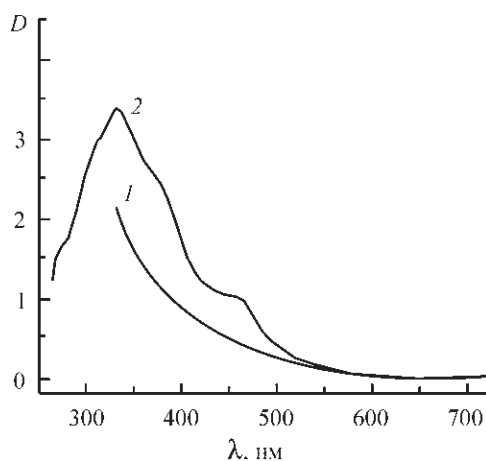


Рис. 9. Дифференциальные спектры поглощения 25%-м раствора ДПА с добавлением 0.01 моль/л серы в двух растворителях: ВН (1), ТЭФ (2).

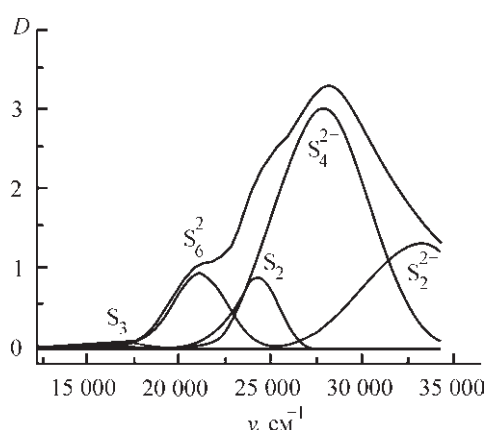


Рис. 10. Разложение спектра поглощения 0.01 моль/л раствора серы в 25%-м растворе ДПА в ТЭФ на элементарные полосы поглощения.

оптической плотности самого растворителя спектр поглощения удалось снять только до 330 нм. Из рисунка видно, что спектр поглощения серы в растворе ДПА в ТЭФ более сложен, чем в ВН и состоит из нескольких полос. Было выполнено разложение этого спектра на элементарные полосы поглощения в предположении, что форма полос поглощения описывается стандартным распределением Гаусса. В результате для этого раствора были выделены пять полос поглощения: 15820, 20700, 24630, 27400 и 33670 см^{-1} (или 632,483,406,365 и 297 нм, соответственно) (рис. 10).

Из литературных данных следует, что полоса поглощения 618 нм, наблюдаемая в голубых растворах серы в апротонных растворителях, обусловлена наличием в растворе ион-радикалов S_3^- , находящихся в равновесии с анионом S_6^{2-} для которого характерна полоса поглощения 460—475 нм [13—16]. Для растворов серы в диметилсульфоксиде известна полоса поглощения 420 нм, соответствующая аниону S_4^{2-} , а в другом растворителе этого же класса (в гексаметилфосфортриамиде) — 435 нм для того же аниона [15]. Полоса поглощения 400 нм соответствует аниону S_2^- в гексаметилфосфорамиде. Полоса поглощения 285 нм известна как соответствующая аниону S_2^{2-} в растворах серы в жидком аммиаке [16].

Принимая во внимание близость полос поглощения, наблюдаемых в спектрах растворов серы в различных растворителях и описанных в литературе, можно предположить, что в нашем случае в рассматриваемых растворах полосы поглощения 632, 483, 406, 365 и 297 нм обусловлены присутствием в растворе анионов S_3^- , S_6^{2-} , S_2^- , S_4^{2-} , и S_2^{2-} соответственно. Вполне вероятно, что подобные анионные структуры образуются при взаимодействии с пентиламином свежих пленок сульфида мышьяка. Таким образом, различие ТЭФ и ВН по отношению к реакции растворения пленок сульфида мышьяка, возможно, заключается в способности первого образовывать с серой промежуточные соединения, которые являются более сильными нуклеофилами, чем молекула S_8 , что обеспечивает более высокую однородность травления пленок сульфида мышьяка.

Заключение. На примере реакции пленок сульфида мышьяка со щелочью сделана оценка вкладов диффузионных и гидродинамических составляющих в общую скорость растворения. Установлено, что при растворении халькогенидных пленок в щелочи диффузионная стадия, а также пространственная ориентация образца в растворе оказывают влияние на наблюдаемую в эксперименте скорость растворения. Влияние гидродинамических условий на скорость реакции объясняется близкими значениями диффузионного потока и скорости реакции (в пределах одного порядка).

При растворении пленок сульфида мышьяка в растворах дипентиламина диффузионная стадия также вносит свой вклад в общую скорость растворения. Предполагается, что наблюдаемое влияние гидродинамических условий на скорость реакции растворения пленок определяется активностью серы в используемых растворителях, т. е. размерами молекулярных и ионных фрагментов, образованных при их взаимодействии с серой.

Для растворов дипентиламина накопление продуктов взаимодействия в растворе способствует увеличению скорости растворения, в то время как при реакции со щелочью продукты реакции оказывают ингибирующее действие.

Реакция взаимодействия сульфида мышьяка с аминами протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. В соответствии с этим различие между используемыми растворителями может заключаться в их разной способности образовывать с серой промежуточные соединения, обладающие разной нуклеофильностью.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Наука, 1952. 699 с.
2. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
3. Мюллер Р. Л., Аджимян Р. Ц., Шрейнер З. С. О растворении атомно-валентного тела в неподвижной жидкости // ЖФХ. 1962. Т. 59. № 1. С. 42—45.
4. Бакланов М. Р., Репинский С. М. Кинетика атомно-молекулярных процессов в реакциях растворения монокристаллических полупроводников // Поверхность: Физика, химия, механика. 1984. № 3. С. 79—90.
5. Репинский С. М. О кинетике и механизме реакций растворения и окисления полупроводников // Усп. химии. 1983. Т. 52. С. 922—935.
6. Мюллер Р. Л., Борисова З. У., Гребенщикова Н. И. Кинетика растворения селенида мышьяка в щелочном растворе // ЖПХ. 1961. Т. 33. № 3. С. 533—539.
7. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: Изд. ЛГУ, 1972. 247 с.
8. Mamedov S. B., Mikhailov M. D. Dissolution kinetics of glassy and crystalline As_2S_3 in aqueous sodium sulfide and hydroxide // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 221. N 2—3. P. 181—186.
9. Mikhailov M. D., Mamedov S. V., Tsvetarnyi S. V. Dissolution kinetics of glassy arsenic sulfide in alkali and amine solutions // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 176. P. 258—262.
10. Зенкин С. А., Мамедов С. Б., Михайлов М. Д., Туркина Е. Ю., Юсупов И. Ю. Механизм взаимодействия монолитных стекол и пленок системы As—S с растворами аминов // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 560—568.
11. Крыжановский И. И. Структурно-химическое упорядочение в пленках сульфидов мышьяка, нанесенных ионно-лучевым распылением. Канд. дис. // СПб, 1994.
12. Воронков М. Г., Вязанкин С. Н., Герягина Е. Н. Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979. 357 с.
13. Gigenbanch W. F. On the nature of the blue solutions of sulfur // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. N 12. P. 3189—3201.
14. Chivers T., Drummond I. Characterisation of the trisulphur radical anion S_3^{2-} in blue solutions of alkali polysulfides in hexamethylphosphoramide // Inorg. Chem. 1972. V. 11. N 10. P. 2525—2527.
15. Seel F., Gutter H., Simon G., Wieckowski A. Colored Sulfur Species in EDP — solvents // Pure and Appl. Chem. 1977. V. 49. N 1. P. 45—54.
16. Dubous P., Lelieur J. P., Lepoutre G. Identification and characterization of lithium polysulfides in solution in liquid ammonia. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. N 1. P. 73—80.