

УДК 539.232:546.231

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК И ОСАДКОВ СЕЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕЛЕНОСЕМИКАРБАЗИДА

А. А. Великанов, И. К. Островская, Н. П. Гарина, В. А. Турасова, А. А. Цуркан

Одним из перспективных методов получения пленок халькогенидов металлов является химическое осаждение из водных растворов. Нанесение пленок при этом осуществляется путем проведения регулируемой реакции между растворимой солью металла и халькогенизатором [1—5]. В качестве халькогенизаторов при получении пленок селенидов металлов применяются такие органические Se-содержащие соединения, как селеномочевина и N,N-диметилселеномочевина [2—5]. Эти реагенты неустойчивы, в водной среде разлагаются, выделяя элементарный селен вследствие окисления кислородом, что также происходит и при их хранении [2, 5].

Нами изучена возможность использования в качестве селеноагента селеносемикарбазида  $N_3H_5CSe$  (ССК), который более устойчив при длительном хранении [6].

Предварительно была исследована устойчивость водных растворов ССК концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$ — $10^{-2}$  моль/л в открытых сосудах при температуре 20°. Обнаружено, что кислые, нейтральные и щелочные растворы ССК (рН 2—13) устойчивы при введении сульфата натрия, который так же, как и для селеномочевины [2, 5], является ингибитором реакции разложения ССК с выделением элементарного селена.

Устойчивость ССК исследована и в водных щелочных растворах в присутствии компонентов реакционных смесей для получения пленок селенидов металлов. Водные растворы, содержащие ССК, сульфит натрия и один из комплексообразующих агентов — аммиак, цитрат натрия или этилендиаминтетраацетат натрия, — выдерживали в открытых сосудах при температуре 20° в течение 10 сут. Растворы оставались прозрачными, видимых изменений в них не происходило. Иодометрический анализ общего содержания селена по методике [7] показал, что его концентрация оставалась постоянной.

Возможность получения пленок и осадков селенидов металлов изучали в водных щелочных растворах в интервале рН 8,5—12,5. Были получены пленки и осадки селенидов кадмия, цинка, серебра, ртути. Пленки и осадки селенида кадмия осаждали из реакционных смесей, содержащих ЭДТА-ацетатные, аминные и цитратные комплексы кадмия, при температуре 20—40° в течение 1—24 ч. Химический анализ осадков селенида кадмия, полученных из реакционных смесей, содержащих ЭДТА-ацетатные и аминные комплексы кадмия, показал, что их состав близок к стехиометрическому. Удельная темновая проводимость пленок селенида кадмия, полученных из реакционных смесей, содержащих аминные комплексы кадмия, составляла  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup> × см<sup>-1</sup>, удельная фотопроводимость ( $E=200$  лк) —  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. Пленки и осадки селенида цинка получены из реакционных смесей, содержащих аминные комплексы цинка, при температуре 20° в течение 1—24 ч, пленки и осадки селенида серебра — из реакционных смесей, содержащих тиомочевинные комплексы серебра, при 20° в течение 3—24 ч. Удельное сопротивление этих пленок  $10^5$ — $10^6$  Ом/кв. Пленки и осадки селенида ртути получены из реакционных смесей, содержащих иодидные комплексы ртути, в течение 2—48 ч при 20°.

Для обеспечения адгезии пленок, кроме селенида серебра, к поверхности ситалловых и стеклянных подложек применена активация поверхности растворами хлористого олова и тиомочевины. Полученные пленки селенидов металлов зеркальны, равномерны по толщине, не превышающей 3000 Å.

При получении методом химического осаждения селенидов металлов в некоторых условиях образуются примесные фазы гидроксидов, цианамидов и цианидов металлов [4]. Однако в полученных осадках селенидов кадмия, серебра и ртути наличие примесных фаз методом ИК-спектроскопии не обнаружено. Образование пленок и осадков селенидов металлов свидетельствует о том, что в водных растворах происходит гидролитическое разложение селеносемикарбазида, одним из продуктов которого является селеноводород.

Таким образом, впервые показана возможность получения пленок и осадков селенидов металлов с использованием в качестве Se-агента селеносемикарбазида.

1. *Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевой из водных растворов* / Г. А. Китаев, Т. П. Большикова, Г. М. Фофанов и др. — Сб. трудов УПИ. Свердловск, 1968, № 170, с. 113—126.
2. Zingaro R. A., Skolvin D. O. Chemical deposition of thin films of lead selenide. — J. Electrochem. Soc., 1964, 3, N 1, p. 42—47.
3. Китаев Г. А., Соколова Т. П. Химическое осаждение тонких пленок селенида цинка. — Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 2, с. 319—323.
4. Китаев Г. А. Исследование процессов получения пленок халькогенидов металлов в водных растворах, содержащих тио-, селеномочевину и селеносульфат натрия: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Свердловск, 1971. — 47 с.
5. *Исследование поведения селеномочевины, сульфита и селеносульфата натрия в растворах, применяемых для осаждения пленок селенида кадмия* / И. К. Островская, Л. Е. Ятлова, Г. А. Китаев, А. А. Великанов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, 10, № 3, с. 319—322.
6. А. с. 420620 (СССР). Способ получения селеносемикарбазида / А. А. Цуркан, В. В. Грошев. — Оpubл. в Б. И., 1974, № 11.
7. Яницкий М. В., Зелионкайте В. И., Пацаускас Э. И. Анализ некоторых кислородсодержащих соединений селена и серы. — Журн. неорган. химии, 1957, 2, № 6, с. 1341—1357.

Киевский  
автомобильно-дорожный институт

Поступила  
2.08.82

УДК 543.43+546.27.

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В МЕДНЫХ СПЛАВАХ

Т. Я. Врублевская, Г. С. Мальцева, О. В. Мазурак

Известно много методов определения микроколичеств бора в сплавах цветных металлов, которые отличаются как спецификой исполнения, так и чувствительностью определения [1]. Однако методик определения микроколичеств бора в медных сплавах в литературе нет [1—4].

Цель настоящего исследования — выбрать и разработать методику определения примесей бора в сплавах на основе меди. После проведения сравнительной характеристики нескольких методов определения бора (куркуминового, хинализаринового, карминового, резорцинового) мы остановились на фотометрическом — карминовом методе [5—6], так как куркумин не обладает избирательностью и не дает воспроизводимых результатов при определении бора в водных растворах, хинализарин хотя и избирателен, но уступает куркумину и кармину по чувствительности, контрастности окраски комплекса и реагента. Определяли бор в среде 98 %-ной серной кислоты.

В анализируемом нами сплаве присутствовали такие элементы, %: Cu ~ 65—70; Pb ~ 3,5—4; Sn ~ 0,1; Ni ~ 0,1; Fe ~ 0,1; Bi ~ 2—3; Zn ~ 1; Mn ~ 0,5. Их влияние на определение бора данным методом в литера-