

3. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.213.2:543.257.2

Д.Л. Байдаков, Ю.Т. Виграненко

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ И $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ

Введение. В результате исследования электропроводности и электродных свойств халькогенидных пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине, установлено, что параметры электропроводности халькогенидных стекол и пленок на их основе, а также электродные характеристики стекол и пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$ практически не отличаются [Легин, Байдаков, 1996; Байдаков, 2013; Байдаков, Школьников, 2018].

Наряду со стеклами и пленками, содержащими селениды мышьяка, большой интерес представляют аморфные материалы на основе сульфида мышьяка As_2S_3 , нашедшие широкое применение в качестве материалов мембран ионоселективных электродов [Легин, 1985].

Цель данного исследования – изучение электропроводности и электродных свойств пленок $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, нанесенных из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине.

Методика исследования.

1. Нанесение пленок

Халькогенидные пленки наносили из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине.

Навеску стекла помещали в н-бутиламин объемом 20–30 мл. Перемешивание осуществляли в течение 1–2 ч при температуре 80–90 °С до полного растворения. После охлаждения раствор фильтровали над осушителем.

Для предотвращения окисления кислородом воздуха нанесение пленок проводили в герметичном боксе в атмосфере химически инертного при температуре нанесения пленок азота.

Пленки наносили на стеклянные подложки диаметром 20–30 мм. На подложку наносили несколько капель раствора стекла в амине, а затем вращали со скоростью 3000–5000 об/мин в течение 3–5 мин.

Отжиг пленок проводили в герметичном боксе в атмосфере азота при температуре 90–120 °С в течение 30–60 мин.

2. Измерение электропроводности пленок

Для измерений использовали пластмассовую ячейку, на которой закреплены параллельно расположенные латунные контакты длиной 2 см, расстояние между контактами – 2 см.

Электропроводность халькогенидных пленок с сопротивлением меньше 10^7 Ом измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla VM-507 в частотном диапазоне от 5 Гц до 500 кГц при температуре 20–100 °С. Погрешность измерений не превышала 3–5%. Контроль температуры проводили хромель-алюмелевой термопарой. Точность термостабилизации составляла 0,1 °С.

Энергию активации переноса заряда E_a и предэкспоненциальный множитель σ_0 рассчитывали с использованием уравнения

$$G = G_0 \exp(-E_a/kT). \quad (1)$$

Измерение электропроводности пленок с сопротивлением более 10^7 Ом проводили с использованием моста постоянного тока Р4060 в указанном температурном интервале. Точность измерений составляла 3–5%.

Удельное поверхностное сопротивление $\rho(s)$ пленок вычисляли по уравнению

$$\rho(s) = R(s)l/b, \quad (2)$$

где $R(s)$ – поверхностное сопротивление образца, Ом; b – длина контактов, см; l – расстояние между контактами, см.

Удельную поверхностную электропроводность пленок рассчитывали по уравнению

$$G = l / \rho(s). \quad (3)$$

3. Изготовление ионоселективных электродов

Изготовление электродов на основе халькогенидных стекол. Серебро и свинецхалькогенидные стекла шлифовали абразивным порошком, затем

одну из сторон полировали, на вторую сторону методом термического испарения в вакууме наносили слой серебра, к серебряному слою приклеивали медный токоотвод, твердый контакт для прочности сверху покрывали эпоксидной смолой [Легин, 1985], затем полученную мембрану вклеивали в торец пластиковой трубки.

Изготовление тонкопленочных электродов. Серебро и свинецселективные пленочные электроды изготавливали из халькогенидных пленок. К проводящему слою приклеивали токоотвод из меди. Эпоксидной смолой изолировали все поверхности, кроме рабочей (с нанесенной халькогенидной пленкой): боковую поверхность подложки, площадь токоотвода и область перекрытия слоев проводника и полупроводника.

4. Электродные измерения

Измерение ЭДС образцов с высокой электропроводностью проводили с помощью цифрового вольтметра В7-23 с входным сопротивлением 10^9 Ом. Точность измерения ЭДС составляла 0,1 мВ. При измерении ЭДС образцов с низкой проводимостью использовали иономер И-130 с входным сопротивлением 10^{12} Ом, точность измерения ЭДС составляла 0,5 мВ.

Стандартные растворы для калибровки электродов готовили методом последовательных разбавлений 1М растворов AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Растворы с концентрацией нитратов серебра и свинца 10^{-5} и 10^{-6} моль/л готовили ежедневно перед проведением измерений путем добавления известных количеств концентрированных растворов солей в известном объеме воды.

Рабочую область рН исследуемых сереброселективных электродов изучали в растворах с постоянной концентрацией нитрата серебра. Кислотность растворов изменяли добавлением сильной кислоты или щелочи. Для исследований в сильноокислых средах применяли растворы AgNO_3 в 1М и 3М HNO_3 . Для определения времени отклика электрод погружали в 0,1 М раствор KNO_3 , к которому при большой скорости перемешивания добавляли известные объемы стандартных растворов нитрата серебра. Все измерения проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании.

Величину рН измеряли рН-метром рН-673, который калибровали по стандартным буферным растворам.

Результаты исследования

1. Электропроводность пленок

Параметры электропроводности пленок и стекол аналогичного состава приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Параметры электропроводности пленок и объемных стекол PbS-AgI-As₂S₃
The parameters of electrical conductivity of films and bulk glasses PbS-AgI-As₂S₃

Содержание PbS, мол. %	$R = [AgI]/[As_2S_3]$	Материал	$-\lg \sigma_{298}$	E_a , эВ	$\lg \sigma_0$	
0	0	Пленка	14,2±0,3	1,14±0,04	5,0±0,5	
		Стекло	14,1±0,3	1,51±0,04	5,2±0,5	
10		Пленка	13,5±0,3	1,02±0,06	4,8±0,2	
		Стекло	13,4±0,3	1,08±0,03	4,8 ±0,2	
20		Пленка	11,9±0,3	0,87±0,05	4,1±0,3	
		Стекло	12,1±0,2	0,84±0,04	4.2±0,3	
30		Пленка	11,0±0,3	0,78±0,04	4,0±0,2	
		Стекло	11,1±0,3	0,79±0,02	3.9±0,2	
40		Пленка	10,2±0,3	0,65±0,04	4,1±0,2	
		Стекло	10,4±0,3	0,67±0,02	4.0±0,2	
0		¼	Пленка	8,1±0,3	0,52±0,04	3,6±0,7
			Стекло	8,3±0,3	0,53±0,03	3,7±0,6
10	Пленка		8,5±0,3	0,56±0,03	4,2±0,5	
	Стекло		8,7±0,3	0,57±0,03	4,6±0,5	
20	Пленка		9,1±0,3	0,61±0,03	4,7±0,5	
	Стекло		9,3±0,3	0,65±0,03	4,9±0,5	
30	Пленка		9,5±0,3	0,67±0,03	5,3±0,5	
	Стекло		9,7±0,3	0,70±0,03	5,5±0,5	
40	Пленка		9,8±0,4	0,72±0,03	5,7±0,5	
	Стекло		10,0±0,3	0,74±0,04	6,0±0,4	
0	½		Пленка	4,1±0,3	0,36±0,03	7,1±0,5
			Стекло	4,2±0,4	0,35±0,04	6,8±0,5
10		Пленка	5,5±0,5	0,45±0,04	7,6±0,3	
		Стекло	5,5±0,4	0,43±0,03	7,5±0,3	
20		Пленка	6,4±0,4	0,54±0,04	7,7±0,3	
		Стекло	6,3±0,4	0,54±0,03	7,6±0,3	
30		Пленка	7,0±0,4	0,61±0,02	7,5±0,3	
		Стекло	7,1±0,4	0,62±0,03	7,7±0,3	
40		Пленка	7,8±0,4	0,68±0,03	7,3±0,3	
		Стекло	7,9±0,3	0,67±0,04	7,2±0,4	

Таблица 2

Параметры электропроводности пленок и объемных стекол PbS-Ag₂S-As₂S₃
The parameters of the electrical conductivity of films and bulk glasses PbS-Ag₂S-As₂S₃

Содержание PbS, мол. %	$R = [Ag_2S]/[As_2S_3]$	Материал	$-\lg \sigma_{298}$	E_a , эВ	$\lg \sigma_0$	
0	0	Пленка	14,2±0,3	1,14±0,04	5,0±0,5	
		Стекло	14,1±0,3	1,51±0,04	5,2±0,5	
10		Пленка	13,5±0,3	1,02±0,06	4,8±0,2	
		Стекло	13,4±0,3	1,08±0,03	4,8 ±0,2	
20		Пленка	11,9±0,3	0,87±0,05	4,1±0,3	
		Стекло	12,1±0,2	0,84±0,04	4,2±0,3	
30		Пленка	11,0±0,3	0,78±0,04	4,0±0,2	
		Стекло	11,1±0,3	0,79±0,02	3,9±0,2	
40		Пленка	10,2±0,3	0,65±0,04	4,1±0,2	
		Стекло	10,4±0,3	0,67±0,02	4,0±0,2	
0		1/4	Пленка	8,0±0,3	0,52±0,04	3,6±0,7
			Стекло	8,1±0,3	0,51±0,03	3,5±0,6
10	Пленка		8,4±0,3	0,57±0,03	3,7±0,5	
	Стекло		8,3±0,3	0,58±0,03	3,8±0,5	
20	Пленка		8,7±0,3	0,64±0,03	3,9±0,5	
	Стекло		8,9±0,3	0,66±0,03	3,9±0,5	
30	Пленка		9,8±0,3	0,68±0,03	4,1±0,5	
	Стекло		9,8±0,3	0,69±0,03	4,2±0,5	
40	Пленка		10,7±0,4	0,75±0,03	4,1±0,5	
	Стекло		10,8±0,3	0,74±0,04	4,0±0,4	
0	1/2		Пленка	5,4±0,3	0,46±0,03	5,9±0,5
			Стекло	5,2±0,4	0,45±0,04	5,8±0,5
10		Пленка	5,8±0,5	0,31±0,04	6,0±0,3	
		Стекло	5,9±0,4	0,29±0,03	5,9±0,3	
20		Пленка	6,4±0,4	0,47±0,04	6,4±0,3	
		Стекло	6,6±0,4	0,44±0,03	6,4±0,3	
30		Пленка	7,0±0,4	0,50±0,02	6,7±0,3	
		Стекло	7,1±0,4	0,48±0,03	6,8±0,3	
40		Пленка	7,5±0,4	0,55±0,03	7,0±0,5	
		Стекло	7,4±0,3	0,54±0,04	7,2±0,4	

Для пленок и стекол в системах $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ по всем изученным разрезам R значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя σ_0 в пределах ошибок опыта одинаковы.

Установлено [Байдаков, 2013; Байдаков, Школьников, 2010], что такая же ситуация по значениям электропроводности наблюдается для пленок и стекол систем $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Сульфид свинца, а также стекла и пленки системы $\text{PbS-As}_2\text{S}_3$ обладают полупроводниковым типом проводимости, поэтому в серебросодержащих стеклах и пленках PbS играет роль инертного «разбавителя», введение которого уменьшает электропроводность за счет снижения содержания серебра. В широком интервале составов в системах $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ наблюдается аддитивная зависимость электропроводности стекол и пленок от концентрации соли серебра.

Несмотря на различия в характере изменения проводимости важен факт схождения величин электропроводности стекол и пленок аналогичного состава.

Аналогия электрических свойств объемных стекол и пленок, полученных химическим нанесением из раствора, объясняется моделью растворения халькогенидных стекол в аминах.

При изучении механизма взаимодействия монолитных стекол и аморфных пленок системы As-S с растворами аминов установлено, что растворение сульфидных стекол в аминах вызывает набухание и что это характерно для ВМС [Зенкин, Мамедов, 1997]. При этом сохраняется полимерная сетка халькогенидного стекла в растворе.

Учитывая результаты исследования [Зенкин, Мамедов, 1997], по растворению бинарных сульфидных халькогенидных стекол в аминах можно предположить, что при растворении многокомпонентных халькогенидных стекол $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ в *n*-бутиламине и последующем нанесении и формировании пленок сохраняется полимерная структура объемных стекол, что приводит к аналогии электрических свойств пленок и стекол $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

2. Электродные свойства пленок

Для исследования электродных свойств выбраны халькогенидные пленки систем $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, в которых можно варьировать концентрации солей серебра и свинца, изменяя тем самым транспортные характеристики пленок. Для изучения электродных свойств изготовлено 60 тонкопленочных электродов. Для сравнения электродных характеристик исследованы электродные свойства халькогенидных стекол аналогичного состава.

Ионоселективные электроды, чувствительные к катионам Pb^{2+} . Электроды с пленочными мембранами $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ имеют хорошую чувствительность к катионам Pb^{2+} (табл. 3–5).

Таблица 3

Электродные характеристики халькогенидных стекол и пленок $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, чувствительных к катионам Pb^{2+}

Electrode characteristics of chalcogenide glasses and $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ films sensitive to Pb^{2+} cations

Содержание PbS, мол. %	$R=[\text{Ag}_2\text{S}]/[\text{As}_2\text{S}_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/дек.	Нернстовская область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
0	0	Пленка Стекло	0	0	-
10		Пленка Стекло	8,7±0,3 8,3±0,3	$10^{-2}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
20		Пленка Стекло	14,0±0,3 14,6±0,3	$10^{-3}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
30		Пленка Стекло	23,9±0,3 23,2±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
40		Пленка Стекло	28,8±0,3 28,7±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
0	$\frac{1}{4}$	Пленка Стекло	12,5±0,3 12,5±0,3	$10^{-3}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
10		Пленка Стекло	15,4±0,3 16,0±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	10^{-7}
20		Пленка Стекло	18,2±0,3 18,7±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	10^{-7}
30		Пленка Стекло	24,7±0,3 24,4±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
40		Пленка Стекло	29,5±0,3 29,4±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
0	$\frac{1}{2}$	Пленка Стекло	14,8±0,3 14,5±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
10		Пленка Стекло	18,9±0,3 19,0±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	10^{-7}
20		Пленка Стекло	27,2±0,3 27,3±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
30		Пленка Стекло	29,1±0,3 29,3±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
40		Пленка Стекло	29,2±0,3 29,5±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}

Таблица 4

Электродные характеристики халькогенидных стекол и пленок $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$, чувствительных к катионам Pb^{2+}

Electrode characteristics of chalcogenide glasses and $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ films sensitive to Pb^{2+} cations

Содержание PbS , мол. %	$R = [\text{Ag}]/[\text{As}_2\text{S}_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/дек.	Нернстовская область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
0	0	Пленка Стекло	0	0	–
10		Пленка Стекло	8,7±0,3 8,3±0,3	$10^{-2}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
20		Пленка Стекло	14,0±0,3 14,6±0,3	$10^{-3}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
30		Пленка Стекло	23,9±0,3 23,2±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
40		Пленка Стекло	28,8±0,3 28,7±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
0	$\frac{1}{4}$	Пленка Стекло	16,5±0,3 16,7±0,3	$10^{-4}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
10		Пленка Стекло	24,6±0,3 24,7±0,3	$10^{-5}-10^{-1}$	10^{-7}
20		Пленка Стекло	28,8±0,3 28,7±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
30		Пленка Стекло	29,2±0,3 29,4±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
40		Пленка Стекло	29,5±0,3 29,4±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
0	$\frac{1}{2}$	Пленка Стекло	14,8±0,3 14,5±0,3	$10^{-5}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
10		Пленка Стекло	23,9±0,3 23,6±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
20		Пленка Стекло	29,2±0,3 29,3±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
30		Пленка Стекло	29,1±0,3 29,3±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}
40		Пленка Стекло	29,2±0,3 29,5±0,3	$10^{-6}-10^{-1}$	10^{-7}

Таблица 5

Электродные характеристики халькогенидных стекол и пленок $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, чувствительных к катионам Pb^{2+}

Electrode characteristics of chalcogenide glasses and $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ films sensitive to Pb^{2+} cations

Содержание PbI_2 , мол. %	$R = [\text{Ag}_2\text{S}]/[\text{As}_2\text{S}_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/дек.	Нернстовская область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
0	0	Пленка	0	0	–
		Стекло			
10		Пленка	10,7±0,3	10 ⁻²	5·10 ⁻⁷
		Стекло	10,3±0,3		
20		Пленка	16,0±0,3	10 ⁻³ –10 ⁻²	5·10 ⁻⁷
		Стекло	16,1±0,3		
30		Пленка	23,9±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻²	5·10 ⁻⁷
		Стекло	23,2±0,3		
40		Пленка	27,8±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻²	5·10 ⁻⁷
		Стекло	27,7±0,3		
0	¼	Пленка	14,5±0,3	10 ⁻²	5·10 ⁻⁷
		Стекло	14,7±0,3		
10		Пленка	18,6±0,3	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	18,7±0,3		
20		Пленка	24,8±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	24,7±0,3		
30		Пленка	28,8±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	28,4±0,3		
40		Пленка	29,2±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	29,1±0,3		
0	½	Пленка	17,9±0,3	10 ⁻³ –10 ⁻²	5·10 ⁻⁷
		Стекло	17,5±0,3		
10		Пленка	25,3±0,3	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	25,2±0,3		
20		Пленка	27,6±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	27,4±0,3		
30		Пленка	28,8±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	28,6±0,3		
40		Пленка	29,0±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻²	10 ⁻⁷
		Стекло	29,1±0,3		

В системах $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ нернстовская область функции составляет 10⁻⁶–10⁻¹ моль/л, для пленочных мембран $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ она равна 10⁻⁶–10⁻² моль/л. Предел обнаружения катионов Pb^{2+} для всех исследованных мембран составляет 10⁻⁷ моль/л.

Из табл. 3 видно, что в системе $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ наклон калибровочного графика в нернстовской области для пленок с содержанием сульфида свинца 40 мол.% при всех концентрациях сульфида серебра составляет близкое к теоретическому значение 29 мВ/дек. Для электродов с содержанием свинца в мембране менее 30 мол.% наклон калибровочного графика значительно меньше теоретического.

Для электродов с пленочной мембраной $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ (табл. 4) теоретический угловой коэффициент функции 29 мВ/дек. наблюдается уже для пленок и стекол с содержанием сульфида свинца от 20 мол.% для $R = 1/4$ и $R = 1/2$.

Пленочные электроды с содержанием PbS от 20 мол.% и более проявляют высокую стабильность электродного потенциала в течение длительного периода измерений (до 2 мес.). Стабильность электродного потенциала в течение рабочего дня составляла $\pm 0,04$ мВ/ч. В течение двух месяцев дрейф стандартного потенциала электрода составлял ± 6 мВ.

Стандартные потенциалы электродов с одинаковыми составами мембран различались не более чем на 5 мВ. Различие в стандартных потенциалах у разных составов мембран в концентрационном интервале от 0 до 40 мол. % не превышало 20 мВ.

Аналитическое время отклика составляло 10–15 с в разбавленных и 3–5 с в концентрированных растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Пленочные электроды $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ показали хорошую чувствительность к катионам свинца при содержании 30–40 мол.% PbI_2 в мембране (табл. 5).

Нернстовская область функции для пленок $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ лежит в пределах 10^{-6} – 10^{-2} моль/л, предел обнаружения катионов свинца для большинства составов составляет 10^{-7} моль/л.

Из результатов, представленных в табл. 5, видно, что угловой коэффициент функции в нернстовской области для пленок с содержанием иодида свинца 30–40 мол. % при всех концентрациях сульфида серебра составляет 28–29 мВ/дек. Электроды с содержанием PbI_2 ниже 30 мол.% имеют наклон калибровочного графика менее 25 мВ/дек., что делает невозможным достоверное определение концентрации катионов Pb^{2+} в водных растворах.

Полученные результаты по электродным свойствам халькогенидных пленочных мембран $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ и $\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, чувствительных к катионам Pb^{2+} , хорошо согласуются с результатами, приведенными в [Легин, 1985], где исследованы электродные свойства свинецселективных халькогенидных стекол аналогичного состава.

Ионоселективные электроды, чувствительные к катионам Ag^+ . Тонкопленочные электроды с мембранами $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ продемонстрировали достаточно высокую чувствительность к катионам Ag^+ . Результаты электродных измерений приведены в табл. 6.

Таблица 6

Электродные характеристики халькогенидных стекол и пленок PbS-AgI-As₂S₃, чувствительных к катионам Ag⁺

Electrode characteristics of chalcogenide glasses and PbS-AgI-As₂S₃ films sensitive to Ag⁺ cations

Содержание PbS, мол. %	$R = [AgI]/[As_2S_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/дек.	Нернстовская область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
0	0	Пленка	0	0	–
		Стекло	0	0	–
10		Пленка	14,0±0,3	10 ⁻³ –10 ⁻²	10 ⁻³
		Стекло	14,1±0,3	10 ⁻³ –10 ⁻²	10 ⁻³
20		Пленка	22,9±0,3	10 ⁻³ –10 ⁻²	10 ⁻³
	Стекло	23,2±0,3	10 ⁻³ –10 ⁻²	10 ⁻³	
30	¼	Пленка	32,8±0,3	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	10 ⁻⁴
		Стекло	32,7±0,3	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	10 ⁻⁴
40		Пленка	51,5±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	5·10 ⁻⁷
		Стекло	51,3±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	5·10 ⁻⁷
0		Пленка	54,6±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	5·10 ⁻⁷
	Стекло	54,7±0,3	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	5·10 ⁻⁷	
10	½	Пленка	58,8±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
		Стекло	58,8±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
20		Пленка	59,2±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
		Стекло	59,0±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
30		Пленка	59,2±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
	Стекло	59,1±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷	
40		Пленка	57,5±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
		Стекло	57,3±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
0		Пленка	58,9±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
		Стекло	58,8±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
10		Пленка	59,2±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
	Стекло	59,0±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷	
20		Пленка	59,5±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
		Стекло	59,5±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
30		Пленка	59,1±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷
	Стекло	59,2±0,3	10 ⁻⁶ –10 ⁻¹	10 ⁻⁷	

Нернстовская область электродного отклика для пленок и стекол при $R = 1/2$ составляет 10^{-6} – 10^{-1} моль/л, предел обнаружения катионов серебра равен 10^{-7} моль/л.

Из табл. 6 видно, что угловой коэффициент электродной функции для пленок и стекол при $R = 1/4$ и $R = 1/2$ с содержанием сульфида свинца 20 мол.% и более близок к теоретическому значению для однозарядных катионов 59 мВ/дек.

Для электродов с мембраной, не содержащей серебра при $R = 0$ (PbS-As₂S₃), наклон калибровочного графика составляет 14–32 мВ/дек., что делает невозможным определение концентрации катионов серебра в водных растворах.

Электроды с большим содержанием сульфида свинца в мембране проявляют высокую стабильность электродного потенциала в течение длительного периода измерений (до 2 мес.). Стабильность электродного потенциала в течение рабочего дня составляла $\pm 0,05$ мВ/ч. В течение двух месяцев дрейф стандартного потенциала электрода составлял ± 6 мВ.

Стандартные потенциалы электродов с одинаковыми составами мембран различались не более чем на 7 мВ.

Аналитическое время отклика составляло 15–20 с в разбавленных и 3–5 с в концентрированных растворах AgNO₃.

Выводы

1. Впервые получены свинец и сереброселективные электроды на основе многокомпонентных пленок PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃, нанесенных из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине.

2. Тонкопленочные свинецселективные электроды составов PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃ имеют высокую селективность к катионам Pb²⁺.

3. Электроды на основе аморфных пленок PbS-AgI-As₂S₃ с высоким содержанием солей серебра и свинца в мембране имеют высокую селективность к катионам Ag⁺.

4. Исследована электропроводность халькогенидных пленок PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃. Величина электропроводности составляет 10^{-14} – 10^{-4} Ом·см⁻¹. Установлено, что значения электропроводности стекол и пленок аналогичного состава практически не отличаются.

5. Схожесть значений электропроводности и электродных характеристик халькогенидных стекол и пленок на их основе объясняется сохранением структуры стекол при их растворении в н-бутиламине и последующем нанесении пленок из раствора.

Библиографический список

Легин А.В., Байдаков Д.Л., Власов Ю.Г. Тонкие пленки $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученные методом химического нанесения // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22, № 2. С. 130–136.

Байдаков Д.Л. Электропроводность халькогенидных пленок $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$, полученных методом химического нанесения // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 5. С. 35–40.

Байдаков Д.Л., Школьников Е.В. Электродные свойства галогенидхалькогенидных стекол и аморфных пленок, полученных методом химического нанесения // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44, № 4. С. 422–427.

Легин А.В. Халькогенидные стеклянные электроды, селективные к ионам свинца : [автореф. дис. ... канд. хим. наук]. Л., 1985. 16 с.

Байдаков Д.Л., Школьников Е.В., Рысева В.А. Электропроводность халькогенидных пленок $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных методом химического нанесения // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 6. С. 705–710.

Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю., Юсупов И.Ю. Механизм взаимодействия монолитных стекол и аморфных пленок системы As-S с растворами аминов // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23, № 5. С. 560–568.

References

Legin A.V., Baydakov D.L., Vlasov Yu.G. Tonkie plenki $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, poluchennie metodom chimicheskogo nanesenia [Thin films $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, obtained by chemical deposition]. *Physika i chimiia stekla*, 1996, is. 22, no. 2, pp. 130–136.

Baydakov D.L. Elektroprovodnost chalcogenidnich plenok $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$, poluchennie metodom chimicheskogo nanesenia [Electrical conductivity of chalcogenide films $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$, obtained by chemical deposition]. *Physika i chimiia stekla*, 2013, is. 39, no. 5, pp. 35–40.

Baydakov D.L. Shkolnikov E.V. Elektrodrodnie svoistva galogenidchalcogenidnich stekol i amorphnich plenok, poluchennich metodom chimicheskogo nanesenia [Electrode properties of halidchalcogenide glasses and amorphous films, obtained by chemical deposition]. *Physika i chimiia stekla*, 2018, is. 44, no. 4, pp. 422–427.

Legin A.V. Chalcogenidnye steklyannie electrody, selectivnie k ionam svintsa [Chalcogenide glass electrodes, selective to lead ions] : [avtoref. dis. ... kand. chim. Nauk]. L., 1985. 16 s.

Baidakov D.L., Shkolnikov E.V., Ryseva V.A. Elektroprovodnost chalcogenidnich plenok $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, poluchennich metodom chimicheskogo nanesenia [Electrical conductivity of chalcogenide films $\text{CuI-AsI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, obtained by chemical deposition]. *Physika i chimiia stekla*, 2010, is. 36, no. 6, pp. 705–710.

Zenkin S.A., Mamedov S.B., Michaylov M.D., Turkina E.Yu., Yusupov I.Yu. Mechanizm vzaimodeystviya monolitnich stekol i amorphnich plenok systemy As-S s rastvorami aminov [Mechanism of interaction bulk glasses and amorphous films As-S system with amine solutions]. *Physika i chimiia stekla*, 1997, is. 23, no. 5, pp. 560–568.

Материал поступил в редакцию 27.09.2018 г.

Байдаков Д.Л., Виграненко Ю.Т. Электропроводность и электродные свойства халькогенидных пленок PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃, полученных методом химического нанесения // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 226. С. 124–138. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.124-138

Методом химического нанесения из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине получены халькогенидные пленки PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃, изучена электропроводность и электродные свойства стекол и пленок аналогичного состава. Синтез стекол проводили согласно методике, описанной в [Легин, 1985]. Пленки наносили по следующей методике. Навеску стекла помещали в кипящий н-бутиламин, затем перемешивали в течение 3–4 ч до полного растворения стекла в амине. Для предотвращения окисления кислородом воздуха пленки наносили в закрытом боксе в атмосфере азота. Подложку помещали на устройство для вращения, наносили на нее раствор, а затем вращали подложку со скоростью 3000–4000 об/мин в течение 1 мин. Отжиг пленок проводили в боксе при температуре 90–100 °С в течение 30–60 мин. Исследована электропроводность халькогенидных пленок PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃. Величина электропроводности составляет 10⁻¹⁴–10⁻⁴ Ом·см⁻¹. Установлено, что значения электропроводности стекол и пленок аналогичного состава практически не отличаются. Электроды с пленочными мембранами PbS-Ag₂S-As₂S₃ и PbI₂-Ag₂S-As₂S₃ показали высокую чувствительность к катионам Pb²⁺. Нернстовская область электродного отклика лежит в пределах 10⁻²–10⁻⁶ моль/л нитрата свинца, предел обнаружения достигает 10⁻⁷ моль/л. Тонкопленочные электроды с мембранами PbS-AgI-As₂S₃ продемонстрировали достаточно высокую чувствительность к катионам Ag⁺. Нернстовская область электродного отклика составляет 10⁻¹–10⁻⁶ моль/л AgNO₃, предел обнаружения катионов серебра достигает 10⁻⁷ моль/л. Электродные свойства халькогенидных стекол и пленок аналогичного состава практически не отличаются.

Ключевые слова: халькогенидные стекла и пленки, химическое нанесение из н-бутиламина, электропроводность и электродные свойства стекол и пленок аналогичного состава.

Baydakov D.L., Vigranenko Yu.T. Electrical conductivity and electrode properties of the chalcogenide films PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ and PbI₂-Ag₂S-As₂S₃ obtained by chemical deposition. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2019, is. 226, pp. 124–138 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.124-138

Chalcogenide films PbS-AgI-As₂S₃, PbS-Ag₂S-As₂S₃ and PbI₂-Ag₂S-As₂S₃, were synthesized from the solutions of chalcogenide glasses in n-butylamine. The electrical

conductivity and electrode properties of glasses and films of the same compositions were studied. The synthesis of glasses was carried out according to the procedure described in [Legin, 1985]. The films were prepared as follows. The sample of the glass was placed in boiling n-butylamine, then stirred for 3–4 hours until the glass was completely dissolved in the amine. To prevent oxidation by air oxygen, the films were applied in a closed box under a nitrogen atmosphere. The substrate was placed on a rotating device, a solution was applied thereto, and then the substrate was rotated at a speed of 3000–4000 rpm for 1 minute. Annealing of the films was carried out in the box at a temperature of 90–100 °C for 30–60 min. Electrodes with membranes PbS-Ag₂S-As₂S₃ and PbI₂-Ag₂S-As₂S₃ showed high sensitivity to cations Pb²⁺. The Nernst region of the electrode response lies in the range 10⁻²–10⁻⁶ mol/l lead nitrate, and the detection limit reaches 10⁻⁷ mol/l. Thin film electrodes with PbS-AgI-As₂S₃ membranes showed a fairly high sensitivity to the Ag⁺ cations. The Nernst region of the electrode response is 10⁻¹–10⁻⁶ mol/l silver nitrate, the detection limit of Ag⁺ cations reaches 10⁻⁷ mol/l. It has been established that the electrode properties of chalcogenide glasses and films of similar composition are practically the same.

Keywords: chalcogenide glasses and films, chemical deposition from n-butylamine, electrical conductivity and electrode properties of glasses and films of the similar composition.

БАЙДАКОВ Дмитрий Леонидович – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат химических наук. AuthorID: 267028.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: chemwood@rambler.ru

BAYDAKOV Dmitry L. – DSc (Chemistry), Assistant professor, St.Petersburg State Forest Technical University. AuthorID: 267028.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: chemwood@rambler.ru

ВИГРАНЕНКО Юрий Трофимович – профессор Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук. AuthorID: 287322.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: chemwood@rambler.ru

VIGRANENKO Yuriy T. – DSc (Chemistry), Professor, St.Petersburg State Forest Technical University. AuthorID: 287322.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: chemwood@rambler.ru