

## 4. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

---

УДК 539.213.2:543.257.2

Д.Л. Байдаков, Е.В. Колужникова, Н.В. Михайлова

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ И $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ

*Введение.* Ранее исследованы электропроводность и электродные свойства аморфных 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 [Байдаков, Виграненко, 2019].

Установлено, что электропроводность халькогенидных стекол и пленок на их основе, а также их электродные характеристики практически не отличаются.

Наряду со стеклами и пленками, содержащими сульфид мышьяка, большой интерес представляют аморфные материалы на основе сульфидов галлия и германия, нашедших широкое применение в полупроводниковой технике [Байдакова, 1989].

Цель данного масс-спектрометрического исследования – изучение магнитной восприимчивости и электродных свойств пленок  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , нанесенных из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине.

*Методика исследования.*

**1. Нанесение пленок.** Методика нанесения многокомпонентных халькогенидных пленок из растворов стекол в н-бутиламине разработана ранее и приведена в [Легин, Байдаков, 1996; Байдаков, 2013].

**2. Регистрация масс-спектров и исследование магнитной восприимчивости.** Магнитную восприимчивость в области температур 90–293 К исследовали на установке, подробно описанной в [Тверьянович, 1978]. Из-

мерения проводили в гелиевой атмосфере в режиме дискретного нагревания с термостабилизацией каждой ступени в течение 20 мин [Байдакова, 1989].

Для регистрации масс-спектров использовали времяпролетный масс-спектрометр типа масс-рефлектор с разрешающей способностью на половине высоты пика в области массового числа 500 а.е.м., равной 5000. Описание прибора и условия эксперимента приведены в [Каратаев, Любин, 1988]. Ионизацию паров изучаемых образцов осуществляли в источнике ионов с электронным ударом.

Обзорные масс-спектры наблюдали в диапазоне энергий 7–50 эВ. Остаточное давление в камере анализатора составляло  $2,7 \cdot 10^{-5}$  Па.

Исследуемые образцы находились в кварцевом тигле, который помещали в танталовую печь, снабженную термопарой и вольфрамовым нагревателем. Печь располагалась в непосредственной близости (10 мм) от камеры ионизации. Нагревание проб образцов проводили с шагом  $10^\circ\text{C}$  с выдержкой при каждой температуре 5 мин с постоянным наблюдением за масс-спектром на экране осциллографа и регистрацией требуемых участков спектра самопишущим потенциометром. Температурный диапазон испарения проб составлял  $50\text{--}600^\circ\text{C}$ .

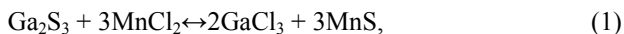
Полученные результаты относительных интенсивностей ионных токов представляли собой среднее значение не менее, чем из трех измерений одного и того же образца при одинаковых условиях (температура испарения, давление остаточных газов в камере ионизации, величина ионизирующего электронного тока, энергия электронов).

Для линий малой интенсивности разброс интенсивностей отдельных линий масс-спектра составлял  $\pm 10\%$ .

**3. Изготовление тонкопленочных ионоселективных электродов и электродные измерения.** Изготовление электродов на основе мембран халькогенидных пленок и методика электродных измерений подробно описаны в [Baidakov, Shkol'nikov, 2019].

*Результаты исследования.*

**1. Масс-спектрометрическое исследование пленок.** Система  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  относится к так называемым тройным взаимным системам. В таких системах возможно протекание обменных реакций, в частности между введенным хлоридом марганца и сульфидами, образующими матрицу стекла:



Термодинамическая оценка вероятности указанных реакций показывает, что величина стандартного сродства при температуре синтеза для гал-

лийсодержащих стекол составляет  $\Delta G^{\circ}_1 = +270$  кДж/моль, для германийсодержащих стекол  $\Delta G^{\circ}_2 = +70$  кДж/моль [Байдакова, 1989]. Из приведенных результатов можно заключить, что вероятность образования  $GaCl_3$  мала. Однако существенно меньшая величина  $\Delta G^{\circ}_2$  позволяет допустить наличие  $GeCl_4$  в синтезированных стеклах.

Одним из продуктов предполагаемых реакций обмена является сульфид марганца, который имеет константу Вейсса  $\Theta = -400$  К [Benewicz, Heidelberg, 1960]. Хлорид марганца является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N \approx 1,96$  К и константой Вейсса  $\Theta \approx 3$  К [Гуденаф, 1968].

Учитывая выводы ранее проведенного исследования об отсутствии химического взаимодействия в изучаемой системе [Байдакова, Тверьянович, 1988] и, следовательно, малой вероятности указанных реакций обмена, можно ожидать различий в магнитном поведении систем  $MnCl_2-GeS_2-Ga_2S_3$  и  $MnS-GeS_2-Ga_2S_3$ . Там было показано, что зависимость константы Вейсса стекол системы  $MnS-GeS_2-Ga_2S_3$  от концентрации марганца носит линейный характер, что свидетельствует о статистическом распределении марганецсодержащих структурных единиц.

На рис. 1 сравниваются концентрационные зависимости констант Вейсса, найденных из температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Последние подчиняются соотношению Кюри-Вейсса, а магнитный момент атомов марганца в обеих системах соответствует чисто спиновому значению для  $Mn^{2+}$ .

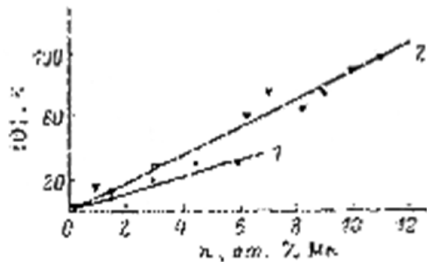


Рис. 1. Концентрационные зависимости констант Вейсса пленок систем  $MnCl_2-GeS_2-Ga_2S_3$  (1) и  $MnS-GeS_2-Ga_2S_3$  (2)

Fig. 1. Concentration dependences of the Weiss constants of the films of the  $MnCl_2-GeS_2-Ga_2S_3$  (1) and  $MnS-GeS_2-Ga_2S_3$  systems (2)

Анализируя концентрационные зависимости  $|\Theta| = f(n_{Mn})$  для систем, содержащих хлорид и сульфид марганца, легко видеть их различие. Сульфидная система характеризуется более значительным ростом  $|\Theta|$  с увели-

чением содержания  $Mn(n)$ , по сравнению с хлоридной системой. Обращает на себя внимание тот факт, что в сульфидной системе величина  $|\Theta| = 150$  К ( $x = 0,25$ ), что свидетельствует о формировании фазы, обогащенной марганцем и обладающей значительной величиной  $|\Theta|$ . В хлоридной системе соответствующее значение  $|\Theta| = 30$  К ( $x = 0,20$ ). Однако нельзя не заметить, что с увеличением содержания марганца в хлоридной системе наблюдается тенденция к росту абсолютной величины константы Вейсса. Следует также обратить внимание на существенное различие констант Вейсса хлорида марганца и пленок, содержащих 15 и 20 мол.%  $MnCl_2$ . Это позволяет предположить наличие реакций обмена в пленках  $MnCl_2$ - $GeS_2$ - $Ga_2S_3$ .

На рис. 2, 3 представлены масс-спектры пленок составов  $12MnCl_2$ - $70GeS_2$ - $18Ga_2S_3$  и  $22MnS$ - $62,4GeS_2$ - $15,6Ga_2S_3$  при указанных температурах испарения. При сравнении спектров видно, что появление возможности идентифицировать состав пара происходит гораздо раньше у пленок, содержащих сульфид марганца (при  $80^\circ C$ ). В пленках, содержащих хлорид марганца, при той же чувствительности масс-спектрометра до температуры  $180^\circ C$  спектр не регистрируется, хотя стеклообразная матрица одна и та же в обоих случаях.

Эти факты позволяют предположить, что масс-спектр пленок системы  $MnS$ - $GeS_2$ - $Ga_2S_3$  в начальной его стадии обусловлен диссоциацией трехкомпонентных марганецсодержащих структурных единиц, которым соответствуют в кристаллическом состоянии соединения состава  $Mn_2GeS_4$  [Байдакова, 1989],  $MnGa_2S_4$ ,  $Mn_2Ga_2S_5$ ,  $Mn_3Ga_2S_6$  [Barnier, Guittard, 1983].

Появление идентифицируемого спектра пара пленок системы  $MnCl_2$ - $GeS_2$ - $Ga_2S_3$  только при температурах, превышающих  $180^\circ C$ , и существенно отличающегося по составу от исходных пленок указывает на то, что исходный спектр хлоридной системы обусловлен диссоциацией сульфида германия. Наличие в масс-спектре фрагментов хлорида германия при  $250^\circ C$  указывает на его присутствие в исходных пленках. Это может быть связано с обменными реакциями в хлоридной системе.  $GeS_4$  при повышении температуры, по-видимому, взаимодействует с молекулами воды и продуктами ее разложения. Существование же воды и продуктов ее разложения практически неоспоримо [Снопатин, 1995]. Тем более это должно быть характерно для систем, содержащих хлорид марганца, гигроскопичность которого общеизвестна. Присутствие линий  $HCl^+$  в масс-спектрах, кроме того, может быть обусловлено и гидролизом хлорида марганца в стеклах, из растворов которых в *n*-бутиламине были нанесены пленки. Снижение интенсивностей линий  $GeCl_n^+$  и  $HCl^+$  с повышением температуры может лимитироваться как содержанием  $GeCl_4$ , так и воды в объеме исходного стекла.

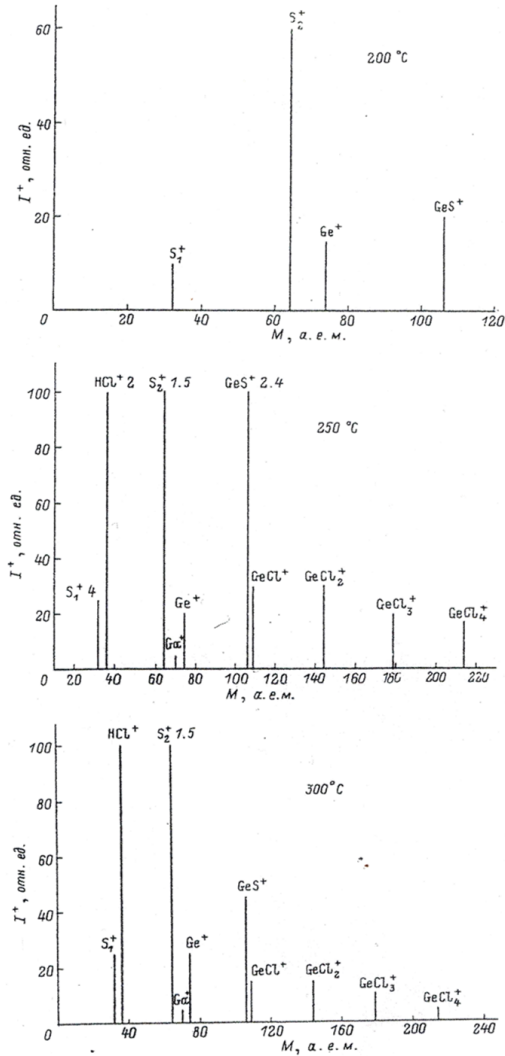


Рис. 2. Масс-спектры пленок  $70GeS_2-18Ga_2S_3-12MnCl_2$   
 Fig. 2. Mass spectra of films  $70GeS_2-18Ga_2S_3-12MnCl_2$

Ранее были исследованы [Байдакова, 1989] магнитостатические и масс-спектрометрические свойства стекол  $MnCl_2-GeS_2-Ga_2S_3$  и  $MnS-GeS_2-Ga_2S_3$ . Из полученных результатов следует, что магнитостатические и масс-спектрометрические свойства стекол и пленок одинакового состава совпадают.

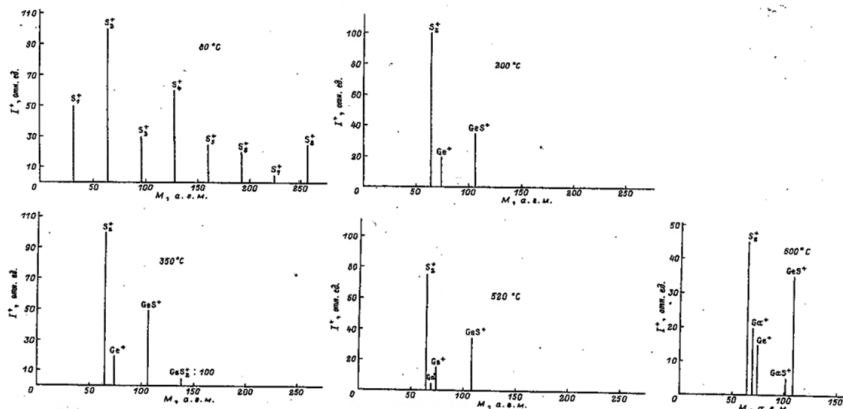


Рис. 3. Масс-спектры пленок  $22\text{MnS}-62,4\text{GeS}_2-15,6\text{Ga}_2\text{S}_3$

Fig. 3. Mass spectra of  $22\text{MnS}-62,4\text{GeS}_2-15,6\text{Ga}_2\text{S}_3$

Аналогия свойств объемных стекол и пленок объясняется моделью растворения стекол в аминах.

Также исследовали [Зенкин, Мамедов, 1997] механизм взаимодействия стекол и пленок системы As-S с растворами аминов. Установлено, что растворение сульфидов мышьяка в аминах вызывает набухание, что характерно для высокомолекулярных соединений, а полимерная сетка связей халькогенидного стекла не претерпевает существенных изменений. Можно предположить, что при растворении халькогенидных стекол  $\text{MnCl}_2-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{MnS}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$  в н-бутиламине и последующем нанесении и формировании пленок сохраняется полимерная структура объемных стекол.

**2. Электродные свойства пленок.** В системе  $\text{MnCl}_2-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$  можно варьировать концентрацию хлорида марганца, изменяя тем самым транспортные характеристики пленок.

Электроды с мембранами на основе халькогенидных пленок  $\text{MnCl}_2-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$  продемонстрировали хорошую чувствительность к катионам  $\text{Mn}^{2+}$ .

Установлено, что нернстовская область электродной функции  $10^{-6}-10^{-1}$  моль/л.

Предел обнаружения катионов  $\text{Mn}^{2+}$  для большинства исследованных мембран  $10^{-7}$  моль/л.

Значения электродных характеристик представлены в таблице. Видно, что наклон калибровочного графика в нернстовской области для пленок с

содержанием хлорида марганца не менее 12 мол. % при любых концентрациях сульфидов галлия и германия составляет теоретическое значение 29 мВ/декаду.

**Электродные характеристики халькогенидных пленок  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , чувствительных к катионам  $\text{Mn}^{2+}$**

**Electrode Characteristics of  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Films Sensitive to  $\text{Mn}^{2+}$  Cations**

Содержание $\text{MnCl}_2$ мол. %	$R = [\text{Ga}_2\text{S}_3]/[\text{GeS}_2]$	Угловой коэффициент функции, мВ/декаду	Нернстовская область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
0	1/4	0	0	–
4		$5,7 \pm 0,3$	$10^{-1}$	$10^{-6}$
8		$11,0 \pm 0,3$	$10^{-3}\text{-}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
12		$18,4 \pm 0,3$	$10^{-4}\text{-}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
18		$25,8 \pm 0,3$	$10^{-6}\text{-}10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$
0	1/2	0	0	–
4		$12,4 \pm 0,3$	$10^{-4}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
8		$21,2 \pm 0,3$	$10^{-5}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
12		$28,9 \pm 0,3$	$10^{-6}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
18		$29,4 \pm 0,3$	$10^{-6}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
0	1	0	0	–
4		$20,2 \pm 0,3$	$10^{-5}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
8		$27,5 \pm 0,3$	$10^{-6}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
12		$29,0 \pm 0,3$	$10^{-6}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$
18		$29,6 \pm 0,3$	$10^{-6}\text{-}10^{-1}$	$10^{-7}$

Для электродов с содержанием  $\text{MnCl}_2$  в мембране менее 12 мол.% ( $R = 1/4$  и  $R = 1/2$ ) наклон калибровочного графика не превышает 21 мВ/декаду, что значительно меньше теоретического значения, а для электродов с  $R = 1$  величина наклона равна 27 мВ/декаду, т. е. близка к теоретическому угловому коэффициенту функции Нернста.

Пленочные электроды с содержанием  $\text{MnCl}_2$  от 12 мол. % и более проявляют высокую стабильность электродного потенциала в течение длительного периода измерений (до 2 мес.). Стабильность электродного потенциала в течение рабочего дня составляла  $\pm 0,05$  мВ/ч. В течение двух месяцев дрейф стандартного потенциала электрода составлял  $\pm 7$  мВ.

Стандартные потенциалы электродов с одинаковыми составами мембран различались не более, чем на 5 мВ. Различие в стандартных потенциалах мембран с содержанием хлорида марганца от 0 до 18 мол. % не превышало 20 мВ.

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

#### *Выводы.*

1. Впервые получены марганецселективные электроды на основе халькогенидных пленок  $\text{MnCl}_2\text{--GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ , нанесенных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

2. Тонкопленочные электроды имеют высокую селективность и низкий предел обнаружения катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в водных растворах.

3. Проведено магнитостатическое и масс-спектрометрическое исследование аморфных халькогенидных пленок  $\text{MnCl}_2\text{--GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{MnS--GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ . Установлено, что магнитостатические и масс-спектрометрические свойства стекол и пленок аналогичного состава практически не отличаются.

4. Схожесть магнитостатических и масс-спектрометрических свойств халькогенидных стекол и пленок на их основе объясняется сохранением структуры стекол в результате их растворения в *n*-бутиламине. При нанесении пленок структура стекол сохраняется.

#### **Библиографический список**

*Байдаков Д.Л., Виграненко Ю.Т.* 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 // Известия СПбГЛТА. 2019. Вып. 226. С. 124–138.

*Байдакова О.Л.* Марганецсодержащие халькогенидные стекла : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1989. 18 с.

*Байдаков Д.Л., Школьников Е.В.* Электродные свойства галогенидхалькогенидных стекол и аморфных пленок, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. 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.

Тверьянович Ю.С. Установка для изучения магнитной восприимчивости парамагнитных паров и конденсированной фазы вещества в интервале температур 300–1600 К // Вест. ЛГУ. 1978. № 22. С. 144–147.

Каратаев В.И., Любин В.М., Мамырин Б.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов формирования пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As-S // ЖТФ. 1988. Т. 58, № 9. С. 1767–1770.

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V. Electroconductivity and Electrode Properties of Amorphous PbS-Ag<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and PbS-AgI-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Films Deposited From Solutions of Glass in n-Butylamine // Glass Physics and Chemistry. 2019. Vol. 45, no. 5. P. 349–354.

Benewicz J.J., Heidelberg R.F., Lindsay R. High-temperature magnetic susceptibility of sintered  $\alpha$ -MnS // Phys. Rev. 1960. Vol. 117, no. 3. P. 736–737.

Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., Наука. 1968. 325 с.

Байдакова О.Л., Тверьянович Ю.С., Гутенев М.С., Бахвалов С.Г. Характер взаимодействия компонентов в стеклообразующих системах GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-MnS (MnCl<sub>2</sub>) // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 5. С. 789–792.

Байдакова О.Л., Тверьянович Ю.С., Чернов С.В., Борисова З.У. Стеклообразование в системе GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-MnS (MnCl<sub>2</sub>) // Вест. ЛГУ. 1988. Сер. 4. № 18. С. 120–122.

Barnier S., Guittard M., Wintenberger M., Flahaut J. Manganese environment in GaS<sub>3/2</sub>-GeS<sub>2</sub>-MnS glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1983. Vol. 56. P. 319–324.

Снопатин Г.Е. Получение высококислых стекол для волоконистой оптики: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород. 1995. 29 с.

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

## References

Baidakov D.L., Vigranenko Yu.T. Electrical conductivity and electrode properties of chalcogenide films PbS-AgI-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS-Ag<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and PbI<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, obtained by chemical deposition. *Reports of SPbFTA*, 2019, vol. 226, pp. 124–138.

Baidakova O.L. Manganese chalcogenide glasses : abstract. dis. cand. chem. sciences. L., 1989. 18 p.

Baidakov D.L., Shkolnikov E.V. Electrode properties of halidchalcogenide glasses and amorphous films, obtained by chemical deposition. *Phys. and glass Chem.*, 2018, vol. 44, no. 4, pp. 422–427.

Legin A.V. Chalcogenide glass electrodes, selective to lead ions : abstract. dis. cand. chem. sciences, L., 1985. 16 p.

Tveryanovich Yu.S. Installation for studying the magnetic susceptibility of paramagnetic vapors and the condensed phase of a substance in the temperature range 300–1600 K. *Bulletin of Leningrad State University*, 1978, no. 22, pp. 144–147.

Karataev V.I., Lyubin V.M., Mamyrin B.A. Mass spectrometric study of the processes of formation of films of glassy chalcogenide semiconductors of the system As-S. *JTP*, 1988, vol. 58, no. 9, pp. 1767–1770.

Baidakov D.L., Shkol'nikov E.V. Electroconductivity and Electrode Properties of Amorphous PbS-Ag<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and PbS-AgI-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Films Deposited From Solutions of Glasses in n-Butylamine. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, vol. 45, no. 5, pp. 349–354.

Benewicz J.J., Heidelberg R.F., Lindsay R. High-temperature magnetic susceptibility of sintered  $\alpha$ -MnS. *Phys. Rev.*, 1960, vol. 117, no. 3, pp. 736–737.

Gudénaph D. Magnetism and chemical bonding. M., Science, 1968. 325 p.

Baidakova O.L., Tveryanovich Yu.S., Gutenev M.S., Bachvalov S.G. The nature of the interaction of components in glass forming systems GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-MnS (MnCl<sub>2</sub>). *Glass Physics and Chemistry*, 1988, vol. 14, no.5, pp. 789–792.

Baidakova O.L., Tveryanovich Yu.S., Chernov S.V., Borisova Z.U. Glass formation in the system GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-MnS (MnCl<sub>2</sub>). *Bulletin of Leningrad State University*, 1988, ser. 4, no.18, pp. 120–122.

Barnier S., Guittard M., Wintenberger M., Flahaut J. Manganese environment in GaS<sub>3/2</sub>-GeS<sub>2</sub>-MnS glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 56, pp. 319–324.

Snopatin G.E. Obtaining high-purity glasses for fiber optics// Abstract. dis. cand. chem. Sciences. N. Novgorod, 1995. 29 p.

Zenkin S.A., Mamedov S.B., Michaylov M.D., Turkina E.Yu., Yusupov I.Yu. Mechanizm of interaction bulk glasses and amorphous films As-S system with amine solutions. *Glass Physics and Chemistry*, 1997, vol. 23, no. 5, pp. 560–568.

Материал поступил в редакцию 18.10.2019

---

**Байдаков Д.Л., Колужникова Е.В., Михайлова Н.В.** Масс-спектрометрическое исследование и электродные свойства халькогенидных пленок MnCl<sub>2</sub>-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и MnS-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, полученных методом химического нанесения // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 230. С. 187–199. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.230.187-199

Методом химического нанесения из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине получены пленки MnCl<sub>2</sub>-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и MnS-GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, исследованы масс-спектрометрические характеристики и изучены электродные свойства пленок. Нанесение халькогенидных пленок осуществляли согласно методике, подробно описанной в [Байдаков, Виграненко, 2019]. Магнитную восприимчивость в области температур 90–293 К исследовали на установке, подробно описанной в [Тверьянович, 1978]. Измерения проводили в гелиевой атмосфере в режиме дискретного нагревания с термостабилизацией каждой ступени в течение 20 мин [Байдакова, 1989]. Для регистрации масс-спектров использовали времяпролетный масс-спектрометр типа масс-рефлектор с

разрешающей способностью на половине высоты пика в области массового числа 500 а.е.м., равной 5000. Описание прибора и условия эксперимента приведены в работе [Каратаев, Любин, 1988]. Ионизацию паров изучаемых образцов осуществляли в источнике ионов с электронным ударом. Обзорные масс-спектры наблюдали в диапазоне энергий 7–50 эВ. Остаточное давление в камере анализатора составляло  $2,7 \cdot 10^{-5}$  Па. Изготовление электродов на основе мембран халькогенидных пленок и методика электродных измерений подробно описаны в работе [Baidakov, Shkol'nikov, 2019]. Для пленок  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  наблюдается значительный рост  $|\Theta|$  с увеличением содержания марганца. В сульфидной системе величина  $|\Theta| = 150$  К ( $x = 0,25$ ), что свидетельствует о формировании фазы, обогащенной марганцем. Для пленок  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  значение  $|\Theta| = 30$  К ( $x = 0,20$ ). С увеличением содержания марганца в хлоридной системе наблюдается рост абсолютной величины константы Вейсса. Из результатов магнитостатического исследования сделано предположение о наличии реакций обмена в пленках  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Масс-спектр пленок  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  обусловлен диссоциацией трехкомпонентных марганецсодержащих структурных единиц, которым соответствуют соединения состава  $\text{Mn}_2\text{GeS}_4$ ,  $\text{MnGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ . Наличие спектра пара пленок  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  только при температурах, превышающих  $180^\circ\text{C}$ , существенно отличающегося по составу от исходных пленок, указывает на то, что исходный спектр хлоридной системы обусловлен диссоциацией сульфида германия. Присутствие в масс-спектре фрагментов хлорида германия при  $250^\circ\text{C}$  указывает на его наличие в исходных пленках. Это, по-видимому, связано с обменными реакциями в системе  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Электроды с пленочными мембранами  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  показали высокую чувствительность и низкий предел обнаружения катионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Нернстовская область электродного отклика лежит в пределах  $10^{-1}\text{--}10^{-6}$  моль/л нитрата марганца, предел обнаружения достигает  $10^{-7}$  моль/л. Электродные свойства халькогенидных стекол и пленок аналогичного состава практически не отличаются.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, химическое нанесение из *n*-бутиламина, масс-спектрометрические характеристики и электродные свойства халькогенидных пленок.

**Baidakov D.L., Koluznikova E.V., Michailova N.V.** Mass spectrometric investigation and electrode properties of the chalcogenide films  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  and  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , obtained by chemical deposition. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2020, is. 230, pp. 187–199 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.230.187-199

Chalcogenide films  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  and  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  were synthesized from the solutions of chalcogenide glasses in *n*-butylamine. The mass spectrometric characteristics and electrode properties of films were studied. The application of

chalcogenide films was carried out according to the procedure described in detail in [Baidakov, Vigranenko, 2019]. The magnetic susceptibility in the temperature range 90–293 K was studied using a setup described in detail in [Tveryanovich, 1978]. The measurements were carried out in a helium atmosphere in the mode of discrete heating with thermal stabilization of each stage for 20 min [Baidakova, 1989]. To record the mass spectra, we used a time-of-flight mass spectrometer of the mass-reflectron type with a resolution at half the peak height in the region of the mass number of 500 amu equal to 5000. A description of the device and experimental conditions are given in [Karataev, Lyubin, 1988]. Ionization of the vapors of the samples under study was carried out in a source of ions with electron impact. Survey mass spectra were observed in the energy range of 7–50 eV. The residual pressure in the analyzer chamber was  $2,7 \cdot 10^{-5}$  Pa. The manufacture of electrodes based on chalcogenide film membranes and the method of electrode measurements are described in detail in [Baidakov, Shkol'nikov, 2019]. For  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  films, a significant increase in  $|\Theta|$  with increasing manganese content. In the sulfide system, the quantity  $|\Theta| = 150$  K ( $x = 0.25$ ), which indicates the formation of a phase enriched in manganese. For  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  films, the value  $|\Theta| = 30$  K ( $x = 0.20$ ). With an increase in the manganese content in the chloride system, an increase in the absolute value of the Weiss constant is observed. From the results of the magnetostatic study, an assumption was made about the presence of exchange reactions in  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  films. The mass spectrum of  $\text{MnS-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  films is due to the dissociation of three-component manganese-containing structural units, which correspond to compounds of the composition  $\text{Mn}_2\text{GeS}_4$ ,  $\text{MnGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ . The presence of the vapor spectrum of  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  films only at temperatures exceeding 180 °C and significantly differing in composition from the starting films indicates that the initial spectrum of the chloride system is due to the dissociation of germanium sulfide. The presence of germanium chloride fragments in the mass spectrum at 250 °C indicates its presence in the starting films. This, apparently, is associated with exchange reactions in the  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  system.  $\text{MnCl}_2\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  film membrane electrodes showed high sensitivity and low detection limit of  $\text{Mn}^{2+}$  cations. The Nernst region of the electrode response lies within  $10^{-1}\text{--}10^{-6}$  mol/l of manganese nitrate, the detection limit reaches  $10^{-7}$  mol/l. The electrode properties of chalcogenide glasses and films of a similar composition practically do not differ.

**Key words:** chalcogenide films, chemical deposition from n-butylamine, mass spectrometric characteristics and electrode properties of chalcogenide films.

---

**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

**BAIDAKOV Dmitry L.** – PhD (Chemical), Assistant professor of St.Petersburg State Forest Technical University. AuthorID: 267028.

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

**КОЛУЖНИКОВА Елена Вениаминовна** – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук. AuthorID: 287156.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: elenakoluznikova@gmail.com

**KOLUZNIKOVA Elena V.** – PhD (Technical), Assistant Professor of St.Petersburg State Forest Technical University. AuthorID: 287156.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: elenakoluznikova@gmail.com

**МИХАЙЛОВА Нинель Вадимовна** – доцент лечебного факультета Института медицинского образования ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова», кандидат химических наук. AuthorID: 267465.

197341, Коломяжский пр., д. 21, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ninel3971@mail.ru

**MICHAILOVA Ninel V.** – PhD (Chemical), Assistant professor, Faculty of Medicine, Institute of Medical Education, Federal State Budgetary Institution Scientific Research Center named after V.A. Almazova. AuthorID: 267465.

197341. Kolomyazhsky Av. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ninel3971@mail.ru