

---

---

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ И $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ , НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СТЕКОЛ В *n*-БУТИЛАМИНЕ

© 2019 г. Д. Л. Байдаков<sup>1</sup>, \*, Е. В. Школьников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии, 194021 Россия, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

\*e-mail: chemwood@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.12.18 г.

После доработки 11.05.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

Исследованы параметры удельной электропроводности и электродные характеристики массивных стекол и аморфных пленок  $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ . Установлено, что нижний предел обнаружения катионов  $\text{Pb}^{2+}$  для большинства исследованных мембран равен  $10^{-7}$  моль/л, нернстова область электродной функции составляет  $10^{-6}$ – $10^{-1}$  моль/л. Время отклика некоторых пленочных мембран составляет 30–40 с в разбавленных и 5–10 с в 0.01–0.1 М перемешиваемых растворах  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла и пленки, химическое нанесение из *n*-бутиламина, электропроводность и электродные свойства стекол и пленок

DOI: 10.1134/S0132665119050032

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проведены исследования электропроводности и электродных свойств многокомпонентных халькогенидных стекол, содержащих селениды или сульфиды мышьяка. Необычные электрические и оптические свойства (низкая чувствительность к примесям, сверхбыстрые фазовые переходы и эффекты переключения и памяти в пленках, высокая прозрачность и низкие оптические потери в инфракрасной области спектра) халькогенидных полупроводниковых стекол используются при создании устройств памяти, линз, призм и волоконных световодов для инфракрасного диапазона [1]. Серебросодержащие халькогенидные стекла благодаря повышенной химической стойкости применяются в качестве материалов для мембран ионоселективных электродов [2].

В работах [3–5] исследованы электропроводность и электродные свойства пленок  $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$ , селективных к катионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Установлено, что параметры электропроводности и электродные характеристики стекол и пленок практически не отличаются.

Цель настоящей работы – исследование электропроводности и электродных свойств аморфных пленок, нанесенных из растворов объемных стекол  $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$  в *n*-бутиламине.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза стекол служили сульфид свинца  $\text{PbS}$ , сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ , иодид серебра  $\text{AgI}$  и сульфид мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$  квалификации “х. ч.” или “о. с. ч.” с общей массой шихты 5 г. Синтез осуществляли методом вакуумной плавки в кварцевых ампулах (0.01–0.1 Па). Образцы медленно нагревали в печи до 400–500°C, выдерживали в течение 8 ч, перемешивали каждые 2 ч. Далее нагревали до 900°C с выдержкой 12–24 ч, с последующим понижением температуры до 600°C 4 ч. Закалку ампулы с расплавом от 600°C проводили на воздухе или в воде со льдом.

Сульфидные пленки наносили из растворов в первичном алифатическом амине. Методика нанесения свинцово- и серебросодержащих многокомпонентных халькогенидных пленок из растворов в *n*-бутиламине разработана ранее и приведена в работах [3, 4].

*Измерение электропроводности пленок.* Измерение общей электропроводности пленок  $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$  проводили согласно методике, подробно описанной авторами в работах [4, 6].

*Изготовление ионоселективных стеклянных электродов.* Образец стекла в форме диска шлифовали абразивным порошком, одну из торцевых граней полировали, а на другую грань методом термического испарения в вакууме наносили слой серебра, к серебряному слою приклеивали медный токоотвод. Для увеличения прочности твердый контакт покрывали эпоксидной смолой и полученную мембрану клеивали в торец пластиковой трубки.

*Изготовление пленочных электродов.* К проводящему слою пленки приклеивали токоотвод из меди и эпоксидной смолой изолировали область перекрытия слоев проводника и полупроводника.

*Электродные измерения.* Измерение электродвижущей силы (ЭДС) электрохимических ячеек [5] с сопротивлением мембран менее  $10^7$  Ом проводили с помощью цифрового вольтметра В7-23 с входным сопротивлением  $10^9$  Ом. Точность измерения ЭДС составляла 0.1 мВ. При измерении ЭДС ячеек с низкой проводимостью мембран 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 1 М раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  дистиллированной водой. Растворы с концентрацией нитрата свинца  $10^{-5}$  и  $10^{-6}$  моль/л готовили ежедневно перед проведением измерений [5].

Для определения времени отклика электрод погружали в 0.1 М раствор  $\text{KNO}_3$ , и при большой скорости перемешивания добавляли рассчитанные небольшие объемы стандартных растворов нитрата свинца. Концентрация  $\text{KNO}_3$  в исследуемых растворах и их ионная сила не менялись. Все измерения проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Электропроводность пленок и стекол.* В табл. 1 и 2 представлены для пленок и стекол  $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$  энергия активации переноса заряда  $E_a$  и логарифм предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  в уравнении

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Изотермы удельной электропроводности  $\sigma$  при 298 К указанных материалов показаны на рис. 1.

**Таблица 1.** Состав и параметры удельной электропроводности пленок и стекол PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Содержание PbS, мол. %	$R = [\text{AgI}]/[\text{As}_2\text{S}_3]$	Материал	$Ea$ , эВ	$\lg \sigma_0$
10	0	Пленка	$1.02 \pm 0.06$	$3.3 \pm 0.2$
		Стекло	$1.08 \pm 0.03$	$3.2 \pm 0.2$
20	0	Пленка	$0.87 \pm 0.05$	$2.4 \pm 0.3$
		Стекло	$0.84 \pm 0.04$	$2.3 \pm 0.3$
30	0	Пленка	$0.78 \pm 0.04$	$2.2 \pm 0.2$
		Стекло	$0.79 \pm 0.02$	$2.3 \pm 0.2$
40	0	Пленка	$0.65 \pm 0.04$	$1.4 \pm 0.2$
		Стекло	$0.67 \pm 0.02$	$1.5 \pm 0.2$
0	1/4	Пленка	$0.52 \pm 0.04$	$1.3 \pm 0.7$
		Стекло	$0.53 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.6$
10	1/4	Пленка	$0.56 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.5$
		Стекло	$0.57 \pm 0.03$	$1.4 \pm 0.5$
20	1/4	Пленка	$0.61 \pm 0.03$	$1.2 \pm 0.5$
		Стекло	$0.65 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.5$
30	1/4	Пленка	$0.67 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.5$
		Стекло	$0.70 \pm 0.03$	$2.1 \pm 0.5$
40	1/4	Пленка	$0.72 \pm 0.03$	$2.4 \pm 0.5$
		Стекло	$0.74 \pm 0.04$	$2.5 \pm 0.5$
0	1/2	Пленка	$0.36 \pm 0.03$	$2.0 \pm 0.5$
		Стекло	$0.35 \pm 0.04$	$1.9 \pm 0.5$
10	1/2	Пленка	$0.45 \pm 0.04$	$2.1 \pm 0.3$
		Стекло	$0.43 \pm 0.03$	$2.0 \pm 0.3$
20	1/2	Пленка	$0.54 \pm 0.04$	$2.7 \pm 0.3$
		Стекло	$0.54 \pm 0.03$	$2.6 \pm 0.3$
30	1/2	Пленка	$0.61 \pm 0.02$	$2.9 \pm 0.3$
		Стекло	$0.62 \pm 0.03$	$2.9 \pm 0.3$
40	1/2	Пленка	$0.68 \pm 0.03$	$3.5 \pm 0.3$
		Стекло	$0.67 \pm 0.04$	$3.4 \pm 0.4$

По всем исследованным разрезам  $R$  в системах PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> параметры удельной электропроводности для аморфных пленок и массивных стекол аналогичного состава в пределах погрешностей одинаковы. В [4–6] такие же выводы для пленок и стекол систем CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub>–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuI–AsI<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuI–SbI<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

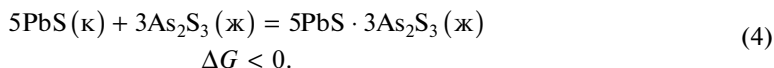
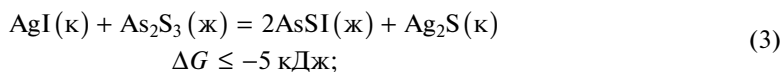
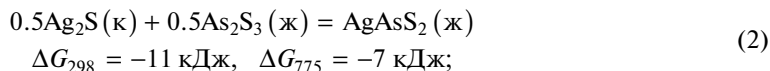
Из рис. 1 видно, что при увеличении содержания сульфида свинца от 0 до 40 мол. % проводимость пленок и стекол PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при  $R = 1/4$  и  $1/2$  уменьшается на 2 порядка.

Полупроводниковые стекла и пленки PbS–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеют низкую электропроводность, возрастающую на 4 порядка. При увеличении содержания PbS от 0 до 40 мол. % ее значения возрастают на 4 порядка. У стекол Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с содержанием сульфида серебра до 12 мол. % наблюдается электронно-ионная проводимость, 17.5–66.7 мол. % Ag<sub>2</sub>S-ионная проводимость. В стекле AgAsS<sub>2</sub> число переноса ионов Ag<sup>+</sup> равно 1.0 [7]. Большинство серебросодержащих стекол PbS–Ag<sub>2</sub>S(AgI)–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> являются твердыми электролитами с Ag<sup>+</sup>-ионной проводимостью ( $10^{-8}$ – $10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) [2]. Электронная составляющая проводимости на 4–6 порядков ниже ионной. Из табл. 1 и 2 видно, что общая электропроводность стекол и пленок возрастает с увеличением содержания Ag<sub>2</sub>S(AgI) в исходной шихте.

**Таблица 2.** Состав и параметры удельной электропроводности пленок и стекол PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Содержание PbS, мол. %	$R = [Ag_2S]/[As_2S_3]$	Материал	$Ea, \text{эВ}$	$\lg\sigma_0$
0	1/4	Пленка	$0.52 \pm 0.04$	$1.2 \pm 0.7$
		Стекло	$0.51 \pm 0.03$	$1.2 \pm 0.6$
10		Пленка	$0.57 \pm 0.03$	$1.2 \pm 0.5$
		Стекло	$0.58 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.5$
20		Пленка	$0.64 \pm 0.03$	$2.1 \pm 0.5$
		Стекло	$0.66 \pm 0.03$	$2.0 \pm 0.5$
30		Пленка	$0.68 \pm 0.03$	$1.9 \pm 0.5$
		Стекло	$0.69 \pm 0.03$	$1.9 \pm 0.5$
40		Пленка	$0.75 \pm 0.03$	$2.0 \pm 0.5$
		Стекло	$0.74 \pm 0.04$	$1.8 \pm 0.4$
0	1/2	Пленка	$0.46 \pm 0.03$	$2.4 \pm 0.5$
		Стекло	$0.45 \pm 0.04$	$2.4 \pm 0.5$
10		Пленка	$0.41 \pm 0.04$	$1.0 \pm 0.3$
		Стекло	$0.40 \pm 0.03$	$1.0 \pm 0.3$
20		Пленка	$0.47 \pm 0.04$	$1.5 \pm 0.3$
		Стекло	$0.44 \pm 0.03$	$1.1 \pm 0.3$
30		Пленка	$0.50 \pm 0.02$	$1.5 \pm 0.3$
		Стекло	$0.48 \pm 0.03$	$1.4 \pm 0.3$
40		Пленка	$0.55 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.5$
		Стекло	$0.54 \pm 0.04$	$1.8 \pm 0.4$

При синтезе исследованных стекол возможны следующие гетерогенные реакции в интервале температур 583–773 К [8–10]:



Твердофазная обменная реакция



( $\Delta G_{298} = 17 \text{ кДж} > 0$ ) маловероятна. В уравнениях (2)–(5)  $\kappa$  – кристалл, ж – жидкость (расплав).

Получающиеся в расплаве структурные единицы (с.е.) тройных легко стеклующихся соединений  $AgAsS_2$  и  $AsSI$  [11] и с.е. трудно кристаллизующегося стекла  $5PbS \cdot 3As_2S_3$  ( $PbAs_{1.2}S_{2.8}$ ), известного в природе минерала [9], способствуют стеклообразованию и в значительной мере определяют полимерную структуру, электропроводность и электродные свойства исследованных в настоящей работе стекол и пленок (с 4–12 ат. % Pb и с 5–13 ат. % Ag).

Аналогия параметров электропроводности стекол и пленок, нанесенных из раствора, объясняется моделью растворения халькогенидных стекол в аминах.

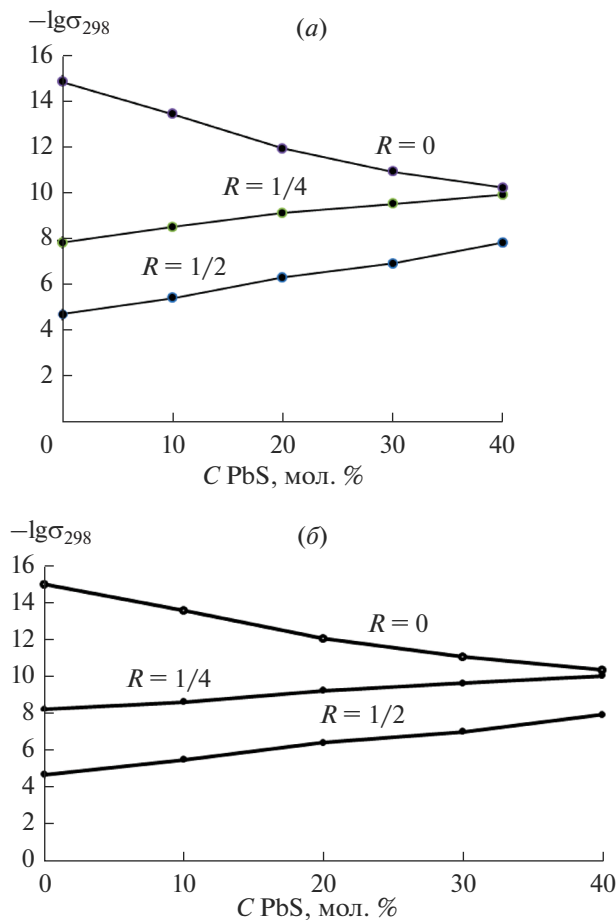


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности пленок и стекол состава  $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$  (а) и  $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$  при 298 К (б).

В работах [12, 13] предложена схема взаимодействия сульфида мышьяка с аминами, основанная на реакции аммонолиза. Авторами сделан вывод о квазимицеллярном характере растворения сульфида мышьяка в аминах:



На основе результатов элементного анализа, тонкослойной хроматографии, а также ИК и ЭПР спектроскопии авторами [12, 13] установлено существование в растворе фрагментов полимерной сетки стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , на поверхности которой находятся сульфидные группы, связанные с ионами алкиламмония.

В работах [14–16] изучали механизм взаимодействия халькогенидных стекол систем  $\text{As-S}$  и  $\text{As-Se}$  с растворами аминов. Установлено, что растворение сульфидных и селенидных стекол в аминах приводит к сохранению полимерной сетки халькогенидного стекла в растворе.

**Таблица 3.** Электродные характеристики объемных стекол и аморфных пленок PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, чувствительных к катионам Pb<sup>2+</sup>

Содержание PbS, мол. %	$R = [AgI]/[As_2S_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/декаду	Нернстова область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
10	0	Пленка	8.7 ± 0.3	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	8.3 ± 0.3		
20		Пленка	14.0 ± 0.3	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-1</sup>	
		Стекло	14.6 ± 0.3		
30	1/4	Пленка	23.9 ± 0.3	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	23.2 ± 0.3		
40		Пленка	28.8 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	
		Стекло	28.7 ± 0.3		
0	1/2	Пленка	16.5 ± 0.3	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	16.7 ± 0.3		
10		Пленка	24.6 ± 0.3	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	24.7 ± 0.3		
20		Пленка	28.8 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	28.7 ± 0.3		
30		Пленка	29.2 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	29.4 ± 0.3		
40	Пленка	29.5 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>	
	Стекло	29.4 ± 0.3			
0	1/2	Пленка	14.8 ± 0.3	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	14.5 ± 0.3		
10		Пленка	23.9 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	23.6 ± 0.3		
20		Пленка	29.2 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	29.3 ± 0.3		
30	Пленка	29.1 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>	
	Стекло	29.3 ± 0.3			
40		Пленка	29.2 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	29.5 ± 0.3		

По-видимому, при растворении многокомпонентных стекол PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в *n*-бутиламине, и при последующем нанесении и формировании пленок сохраняется полимерная структура объемных стекол [12–16]. Сохранение полимерной структуры стекол при формировании пленок приводит к аналогии электрических свойств пленок и стекол PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

*Электродные свойства пленок.* Электроды с пленочными мембранами составов PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показали хорошую чувствительность к катионам Pb<sup>2+</sup> (табл. 3, 4). Для большинства исследованных мембран в этих системах нернстова область функции составляет 10<sup>-6</sup>–10<sup>-1</sup> моль/л, нижний предел обнаружения катионов Pb<sup>2+</sup> равен 10<sup>-7</sup> моль/л.

В системе PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> наклон калибровочного графика в нернстовой области для пленок PbS 40 мол. % близок к теоретическому значению и составляет 29 мВ/дека-

**Таблица 4.** Электродные характеристики объемных стекол и аморфных пленок PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, чувствительных к катионам Pb<sup>2+</sup>

Содержание PbS, мол. %	$R = [\text{Ag}_2\text{S}]/[\text{As}_2\text{S}_3]$	Материал	Угловой коэффициент функции, мВ/декаду	Нернстова область функции, моль/л	Предел обнаружения, моль/л
0	1/4	Пленка	12.5 ± 0.3	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	12.5 ± 0.3		
10		Пленка	15.4 ± 0.3	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	16.0 ± 0.3		
20		Пленка	18.2 ± 0.3	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
	Стекло	18.7 ± 0.3			
30	1/2	Пленка	24.7 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	24.4 ± 0.3		
40		Пленка	29.5 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>
		Стекло	29.4 ± 0.3		
0		Пленка	14.8 ± 0.3	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	14.5 ± 0.3		
10		Пленка	18.9 ± 0.3	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-1</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>
		Стекло	19.0 ± 0.3		
20	Пленка	27.2 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>	
	Стекло	27.3 ± 0.3			
30	Пленка	29.1 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>	
	Стекло	29.3 ± 0.3			
40	Пленка	29.2 ± 0.3	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-7</sup>	
	Стекло	29.5 ± 0.3			

ду. Для электродов с содержанием PbS в мембране менее 30 мол. % наклон калибровочного графика меньше теоретического. Это увеличивает погрешность определения концентрации ионов Pb<sup>2+</sup> в растворе и приводит к увеличению (в 5 раз) нижнего предела обнаружения ионов (табл. 3, 4).

Для электродов с пленочной мембраной PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (табл. 4) теоретический угловой коэффициент функции 29 мВ/декаду наблюдается уже для пленок и стекол с содержанием сульфида свинца от 20 мол. % для  $R = 1/4$  и  $R = 1/2$ .

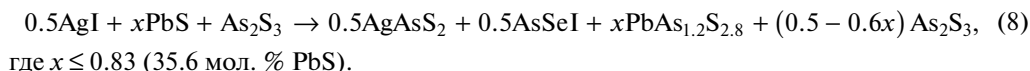
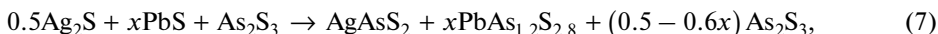
Пленочные электроды с содержанием PbS от 20 мол. % и более проявляют стабильность электродного потенциала до 30 дней. Дрейф электродного потенциала в течение рабочего дня составлял ±0.04 мВ/ч, а в течение двух месяцев не превышал ±6 мВ.

Стандартные потенциалы электродов с мембранами одинакового состава различались не более, чем на 5 мВ. Различие стандартных потенциалов у мембран разных составов в интервале от 0 до 40 мол. % сульфида свинца не превышало 20 мВ. Аналитическое время отклика лучших мембран составляло 30–40 с в разбавленных и 5–10 с в 0.01–0.1 М перемешиваемых растворах Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Высокое омическое сопротивление мембран ( $\geq 10^{10}$  Ом) увеличивает время электродного отклика. Электродные свойства халькогенидных стеклянных мембран значительно зависят от химической стойкости [11] и морфологии поверхностного слоя [2] мембран. Стеклянная мембрана AgAsS<sub>2</sub> (с.е. Ag<sup>q+</sup>S<sup>q-</sup>AsS<sub>2/2</sub>) довольно устойчива в

разбавленных кислотах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и менее стойка в кислых окислительных средах на основе HNO<sub>3</sub> [11].

Сравнительный анализ параметров удельной электропроводности (табл. 1, 2), электродных свойств стекол и пленок (табл. 3, 4) и имеющейся информации о свойствах стеклообразователей As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgAsS<sub>2</sub>, 5PbS·3As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и AsSI позволяют предложить вероятные структурно-химические модели исследованных стекол и пленок:



Полученные в данной работе результаты по электропроводности и электродным свойствам тонких аморфных пленок PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> согласуются с результатами работы [2], в которой были исследованы электропроводность и электродные свойства стекол аналогичного состава.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы параметры удельной электропроводности и электродные характеристики аморфных пленок PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, нанесенных из растворов стекол в *n*-бутиламине. Величина электропроводности при 298 К составляет 10<sup>-14</sup>–10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>.

Для пленок с 40 мол. % PbS в системе PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> градиент электродной функции в нернстовой области 10<sup>-6</sup>–10<sup>-1</sup> моль Pb<sup>2+</sup>/л близок к теоретическому значению 29 мВ/декаду при всех исследованных концентрациях Ag<sub>2</sub>S. Для мембран PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> теоретический градиент электродной функции наблюдается для пленок и стекол с 20–40 мол. % PbS при  $R = [\text{AgI}]/[\text{As}_2\text{S}_3] = 0.25$  и 0.5.

Параметры электропроводности и электродные характеристики массивных стекол и аморфных пленок аналогичного состава в пределах погрешностей одинаковы.

Предложены вероятные структурно-химические модели стекол и пленок PbS–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbS–AgI–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богословский И.А., Цендин К.Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 5. С. 577–607.
2. Vlasov Yu.G., Bychkov E.A., Legin A.V. New lead ion-selective chalcogenide glass electrodes // Ion-Selective Electrodes. V. 4. Ed. By E. Pungor. Budapest: Akademiai Kiado, 1984. P. 657–677.
3. Легин А.В., Байдаков Д.Л., Власов Ю.Г. Тонкие пленки CuI–PbI<sub>2</sub>–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученные методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 2. С. 130–136.
4. Байдаков Д.Л. Электропроводность халькогенидных пленок CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub>–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 35–40.
5. 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. 422–429.
6. Байдаков Д.Л., Школьников Е.В., Рысева В.А. Электропроводность халькогенидных пленок CuI–AsI<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuI–SbI<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 2010. Т. 36. № 6. С. 705–710.
7. Kawamoto Y., Nishida M. Ionic conduction in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Ag<sub>2</sub>S, GeS<sub>2</sub>–GeS–Ag<sub>2</sub>S and P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>–Ag<sub>2</sub>S glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1976. V. 20. № 3. P. 393–404.
8. *Thermal Constants of Substances*. V. 1–8. Ed. V. S. Yungman. New York: Wiley. 1999.
9. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. М.: Наука. 1984. 176 с.



10. Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{S}$  методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbIS}$  // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 11–14.
11. Школьников Е.В. Кинетика кислотно-окислительного растворения стеклообразных (окси)халькогенидных  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^+$ ) – сенсорных материалов // Физ. и хим. стекла. 2000. Т. 26. № 6. С. 861–869.
12. Chern G.C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 8. P. 4596–4601.
13. Chern G.C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films: structural characterization // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 7. P. 2701–2705.
14. Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю., Юсупов И.Ю. Механизм взаимодействия монокристаллических стекол и аморфных пленок системы  $\text{As}-\text{S}$  с растворами аминов // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 560–568.
15. Числене Р.О. Взаимодействие триселенида мышьяка с растворами гидроксида натрия и этилендиамина: Автореф. дис. ... канд., Каунас. 1986. 15 с.
16. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.Н. Растворение селенида мышьяка в органических растворителях // Доклады Академии наук СССР, 1971. Т. 201. № 5. С. 1106–1109.