
**ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕДИ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ
CuI–AgI–As₂Se₃ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ
И ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2022 г. Д. Л. Байдаков¹, *, Ю. Т. Виграненко¹, О. П. Ковалева¹, А. П. Любавина¹

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

*e-mail: chemwood@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.11.2021 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Исследованы валентное состояние меди и состав поверхности мембран пленочных электродов состава CuI–AgI–As₂Se₃. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что в халькогенидных пленках CuI–AgI–As₂Se₃ атом меди находится в состоянии Cu(I). Методом Оже-электронной спектроскопии доказана применимость модели измененного поверхностного слоя для объяснения ионной чувствительности халькогенидных пленочных сенсоров.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, ионоселективные электроды, рентгеновская фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122040035

ВВЕДЕНИЕ

Электронные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников в значительной степени определяются структурой валентной зоны и шириной запрещенной зоны [1–4]. Перенос заряда в медьсодержащих стеклах зависит от плотности *3d*-состояний меди вблизи потолка валентной зоны полупроводника [5]. В [6] установлено, что замена серебра на медь изменяет структуру потолка валентной зоны, уменьшает ширину запрещенной зоны и приводит к увеличению дырочной проводимости в халькогенидных стеклах системы Cu–Ag–As–Se.

Известно, что электродные свойства мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) связаны с параметрами электропроводности халькогенидных стекол [7, 8].

Ранее методом осаждения из растворов халькогенидных стекол в *n*-бутиламине были получены аморфные пленки CuI–AgI–As₂Se₃, изучены их электропроводность и электродные свойства [9, 10].

Цель работы – определение валентного состояния меди и состава поверхности мембран ИСЭ на основе пленок CuI–AgI–As₂Se₃, нанесенных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами для синтеза стекол служили иодид меди(I) CuI, иодид серебра AgI и селенид мышьяка As₂Se₃ квалификации “х. ч.” или “ос. ч.” с общей массой

шихты 3–5 г. Синтез осуществляли методом вакуумной плавки в эвакуированных до 0.01–0.1 Па кварцевых ампулах.

Пленки CuI–AgI–As₂Se₃ наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Методика нанесения пленок и режим синтеза стекол CuI–AgI–As₂Se₃ подробно описаны в [9].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры стекол и пленок снимали на спектрометре НР-5950А. Для эмиссии фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение Al-K_{α1}, расчеты проводили согласно [11]. Для качественного сравнения атомные отношения рассчитывали из наиболее интенсивного пика данного элемента.

Концентрационные профили изучали с помощью сканирующего Оже-микроскопа марки Рибер ASC-2000. Для обработки поверхности образцов ионами аргона использовали пучки с энергией 2.5 кэВ, плотность ионного тока составляла 75 μА см².

Для изучения изменения состава поверхности стекла и пленки выдерживали в растворах Cu(NO₃)₂ с концентрацией нитрата меди(II) 0.01 и 1 М. Далее образцы промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и помещали в камеру спектрофотометра.

Мембраны стеклянных ионоселективных электродов изготавливали следующим образом. Халькогенидные стекла шлифовали абразивным порошком, затем одну из сторон полировали пастой ГОИ, на вторую сторону термическим испарением в вакууме наносили слой серебра, к серебряному слою приклеивали контактолом медный токоотвод, твердый контакт покрывали эпоксидным компаундом [6]. Полученную мембрану клеивали эпоксидным компаундом в торец пластиковой трубки. Пленочные электроды изготавливали согласно методике, описанной в [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение валентного состояния меди и состава поверхности мембран

Для установления валентного состояния меди на поверхности после вымачивания пленок и стекол в водных растворах, а также для определения состава поверхности мембран ИСЭ была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

На рис. 1 представлены Cu2p_{3/2} фотоэлектронные спектры пленок состава 40CuI · 12AgI · 48As₂Se₃ после их обработки различными водными растворами. Спектры представляют собой синглеты с шириной на полувысоте (Γ), составляющей 1.3 ± 0.1 эВ.

В работах [12–14] показано, что энергии связей медь–йод и медь–селен в фотоэлектронных спектрах Cu2p_{3/2} в кристаллических и стеклообразных соединениях в пределах погрешности измерений составляют 932 эВ. Следовательно, атомы меди в пленках CuI–AgI–As₂Se₃ могут быть окружены как йодом, так и селеном.

Данные о валентном состоянии меди были получены из спектров пленок, содержащих малые примеси кислорода в форме As₂O₃ (рис. 1б). Присутствие кислорода в виде оксида мышьяка не более 1–3 мас. % от брутто-состава не мешает определению валентного состояния меди в пленках. В сухих пленках 40CuI–12AgI–48As₂Se₃, содержащих кислород, Cu2p_{3/2} – фотоэлектронный спектр меди содержит единственный пик (рис. 1б, верхняя кривая). После вымачивания в воде (рис. 1б, средняя кривая) появляется второй пик с большим значением энергии связи и с Γ = 2.3 (табл. 1), который соответствует валентному состоянию меди(II). В [15] установлено, что значение энергии связи для Cu(II) на 1.1–2.7 эВ больше, чем E_{св} для меди(I), а значительная ширина линии меди(II) связана с мультиплетным расщеплением парамагнитного иона.

После обработки пленок и стекол раствором перманганата калия медь становится двухвалентной (рис. 1б, нижняя кривая).

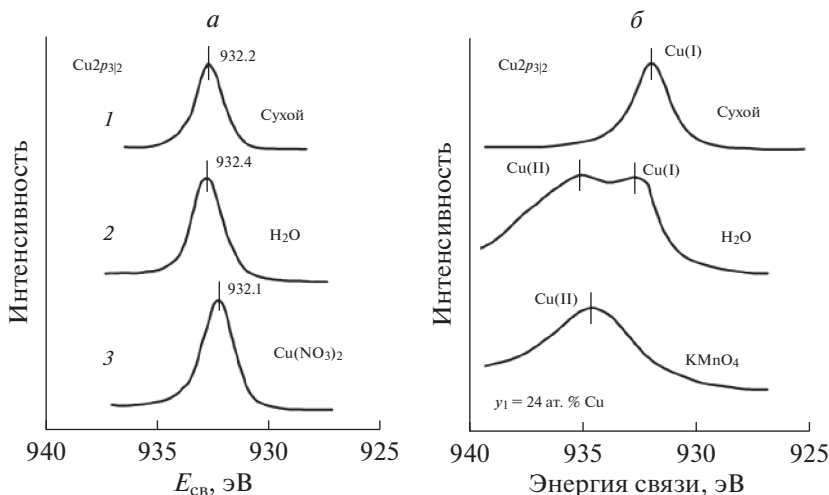


Рис. 1. $Cu2p_{3/2}$ – фотоэлектронные спектры пленок $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$: 1 – сухая пленка; 2 – пленка после вымачивания в воде; 3 – пленка после вымачивания в 0.1 М растворе $Cu(NO_3)_2$ (а), $Cu2p_{3/2}$ – фотоэлектронные спектры пленок $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$, содержащих примеси As_2O_3 (б).

Параметры изменения поверхностного слоя мембран

Динамика изменения состава поверхности пленок $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$ после их вымачивания в 0.01 М растворе $Cu(NO_3)_2$ показана на рис. 2.

После 5–7 мин вымачивания в растворе значительно возрастает концентрация серебра (в виде иодида серебра) и уменьшается содержание мышьяка. После более длительного вымачивания пленок (24 ч) и учитывая, что глубина выхода фотоэлектронов из твердого тела составляет 2–10 нм, концентрация меди (в виде иодида меди) в поверхностном слое уменьшается вдвое по сравнению с исходными значениями. Меньше всего изменяется содержание селена.

Пленки, обработанные 1 М раствором нитрата меди(II) демонстрируют аналогичную динамику изменения состава поверхности. В воде изменение состава поверхностного слоя происходит значительно медленнее.

Изменение состава поверхности не связано с изменением химического состояния компонентов пленок. Энергия связи фотоэлектронных линий As_{3d} и Se_{3d} в пленках $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$ после их вымачивания в растворах нитрата меди(II) представлены в табл. 2. Значения энергии связи, характерные для кристаллических и аморфных селенидов меди и мышьяка, остаются постоянными в процессе вымачивания.

Таблица 1. Энергия связи $E_{св}$ и ширины на полувысоте Γ $Cu2p_{3/2}$ фотоэлектронных пиков пленок и стекол $40CuI-12AgI-48As_2Se_3$

Растворы, пленки/стекла	$E_{св}$, эВ	Γ , эВ
Сухая пленка/стекло	931.8/931.9	1.4/1.6
Дистиллированная вода	932.7	2.3
0.01 М $Cu(NO_3)_2$	932.4	1.4
0.01 М $KMnO_4$	933.6	2.7

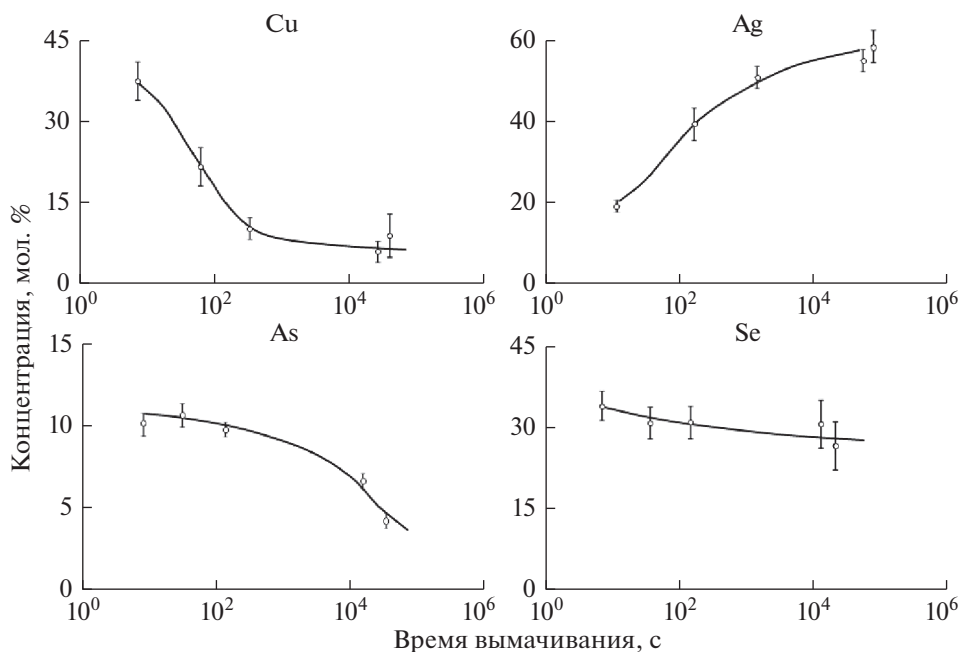


Рис. 2. Зависимость состава поверхности пленок $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$ от времени вымачивания в 0.01 M растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Методом Оже-электронной спектроскопии были изучены глубина измененного поверхностного слоя и профили компонентов пленок $\text{CuI}-\text{AgI}-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Профили компонентов пленок состава $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$ до и после вымачивания в 0.01 M растворе нитрата меди(II) в течение 2 сут представлены на рис. 3.

Таблица 2. Энергии связи фотоэлектронных пиков пленок и стекол $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$ после их вымачивания в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Время вымачивания, суток	As_{3d} (пленка/стекло)		Se_{3d} (пленка/стекло)	
	$E_{\text{св}}$, эВ	Γ , эВ	$E_{\text{св}}$, эВ	Γ , эВ
$0.01 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$				
1	41.9/42.0	1.7/1.8	53.8/53.9	2.1/2.1
15	41.9/42.0	1.7/1.7	53.3/53.3	1.7/1.8
30	41.7/41.6	1.4/1.4	53.4/53.6	1.4/1.5
45	41.6/41.4	1.5/1.4	53.5/53.6	2.1/2.1
$1 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$				
1	41.2/41.0	1.5/1.3	53.3/53.4	2.0/2.1
15	41.9/41.6	1.5/1.6	53.5/53.6	1.6/1.8
30	41.5/41.7	1.2/1.4	53.4/53.5	1.6/1.6
45	41.6/41.6	1.7/1.6	53.5/53.7	1.9/2.0

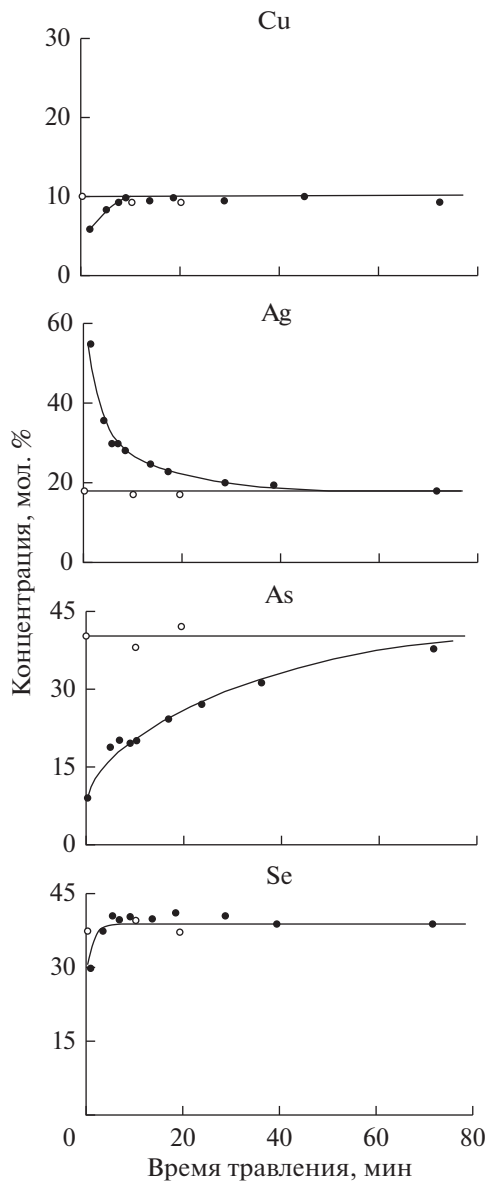


Рис. 3. Профили распределения компонентов в пленках $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$: ○ – в сухой пленке; ● – в пленке, выдержанной в 0.01 М растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Содержание компонентов в пленках до вымачивания практически не зависят от времени бомбардировки поверхности ионами аргона. Наиболее значительные изменения содержания компонентов происходят в первые 10 мин травления поверхности образца ионами аргона.

Механизм прямого ионного обмена между раствором и измененным поверхностным слоем

Ионная проводимость по меди(I) хорошо известна для твердых электролитов [16, 17], однако коэффициенты диффузии Cu^{2+} при комнатной температуре в обычных твердых телах пренебрежимо малы [18]. Концентрационные изменения, приведенные на рис. 2, являются относительными, т.е. возрастание концентрации серебра на поверхности может быть не связано с абсолютным увеличением количества серебра. Однако в процессе эксперимента по травлению поверхности ионами аргона, геометрия образцов, время, эффективность счета Оже-электронов, энергия и плотность тока падающего пучка монохроматических электронов, размер раstra были фиксированы.

При соблюдении данных условий, отношение эффективностей Оже-сигналов элементов пропорционально отношению атомных плотностей элементов (числу атомов в единице объема).

Исследования пленочных медьселективных электродов, проведенные в данной работе, подтверждают основные положения модели измененного поверхностного слоя мембран ИСЭ, предложенной в [6, 19]. Данная модель изначально была основана на интерпретации электродного поведения кристаллических ИСЭ.

Модификацию поверхностных слоев мембран кристаллических ИСЭ изучали в работах [20–24]. В [20, 21] была отмечена существенная роль адсорбции и прямого обмена основного иона на поверхности мембраны, при проведении экспериментов по исследованию времени отклика и предела обнаружения твердофазных ионоселективных электродов. В [22, 23] с помощью изотопа ^{210}Pb показано, что на поверхности мембраны состава $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$ происходит адсорбция и обмен ионами свинца. В [24] с помощью РФЭС было установлено, что в результате вымачивания в различных водных растворах происходит изменение состава и химического состояния элементов поверхностного слоя. Авторы [25], используя изотоп ^{82}Br , изучали ионный обмен брома между раствором и поверхностью стеклянной мембраны $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$. Для мембран, не обладающих бромидной функцией, не было обнаружено обмена ионами брома.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в работах [20–25], подтверждают наличие в кристаллических и стеклянных мембранах ИСЭ модифицированных поверхностных слоев и прямого обмена потенциалопределяющими ионами между раствором и модифицированными слоями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ESCA) показано, что в пленках $\text{CuI}-\text{AgI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ медь находится в состоянии Cu(I) . С помощью Оже-электронной спектроскопии доказано, что модель измененного поверхностного слоя объясняет чувствительность мембран ионоселективных электродов на основе пленок некристаллических халькогенидов сложного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* Absence of diffusion in certain random lattices // *Phys. Rev.* 1958. V. 109. № 5. P. 1492–1505.
2. *Губанов А.И.* Флуктуационные локальные уровни в аморфных полупроводниках // *ФТТ.* 1962. Т. 4. № 10. С. 2873–2879.
3. *Cohen M.H., Fritzsche H., Oshinsky S.R.* Simple band model for amorphous semiconducting alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 22. N20. P. 1065–1068.
4. *Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
5. *Liang K.S., Bienenstock A., Bates C.W.* Structural studies of glassy CuAsSe_2 and CuAs_2Se_3 alloys // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. № 4. P. 1528–1538.

6. *Медведев А.М.* Транспортные характеристики, особенности структуры и электродные свойства селенидных стекол, содержащих медь, серебро и свинец // Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1989. 183 с.
7. *Jasinski R., Trachtenberg I., Rice G.* Chalcogenide glass electrode sensitive to copper(II) ions // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 3. P. 363–370.
8. *Owen A.E.* Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solid state electrochemical sensors // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. P. 999–1004.
9. *Baydakov D.L.* Electrical Conduction of Chalcogenide CuI–AgI–As₂Se₃ and PbI₂–AgI–As₂Se₃ Films Obtained by the Chemical Deposition Method // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 634–638.
10. *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.
11. *Wagner C.* Sensitivity factor of XPS analysis of surface atoms // J. Electron. Spectrosc. 1983. V. 32. № 2. P. 99–102.
12. *Ueno T., Odajama A.* X-ray photoelectron spectroscopy of Ag and Cu-doped amorphous As₂Se₃ and GeSe₂ // Jpn. J. Appl. Phys. 1982. V. 25. № 6. P. 419–427.
13. *Romand M., Roubin V., Deloume J.* ESCA studies of some copper and silver selenides // J. Electron. Spectrosc. 1978. V. 13. № 4. P. 229–242.
14. *Генералов А.В., Виноградов А.С.* Электронная структура галоидов меди CuI и CuCl: сравнительное исследование методами рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 6. С. 1052–1062.
15. *Larson P.E.* X-ray induced photoelectron and Auger spectra of Cu, CuO and Cu₂S thin films // J. Electron. Spectrosc. 1974. V. 4. P. 213–218.
16. *Takanashi T.* Solid copper(I) ion conductors // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. P. 231–239.
17. *Lui C., Angell C.A.* Fast Cu⁺ conducting phosphate iodide glasses // Solid State Ionics. 1984. V. 13. № 2. P. 105–109.
18. *Farrington G.C., Dunn B.* Divalent beta-aluminas: high conductivity solid electrolytes for divalent cations // Solid State Ionics. 1982. V. 7. № 4. P. 267–281.
19. *Vlasov Yu.G., Bychkov E.A.* Ion-selective chalcogenide glass electrodes // Ion-Selective Electrode Reviews. 1987. V. 9. № 1. P. 5–93.
20. *Lindner E., Toth K., Pungor E.* Dynamic response of precipitate-based ion-selective electrodes in the presence of interfering ions // Anal. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 202–207.
21. *Harsanyi E.G., Toth K., Pungor E.* The adsorption of copper-ione on the surface of copper(II) sulphide precipitate based ion-selective electrodes // Anal. Chem. Acta. 1983. V. 152. P. 163–171.
22. *Chaudhari S.N.K., Cheng K.L.* Radioactive tracer study of adsorption and exchange reaction of lead ion-selective electrode membrane // Microchem. Acta. 1980. V. 11. P. 159–170.
23. *Chaudhari S.N.K., Chang F.C., Cheng K.L., Young V.Y.* Determination of the surface composition of lead electrode membranes by electron spectroscopy for chemical analysis // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 13. P. 2048–2053.
24. *Young V.Y., Chaudhari S.N.K., Cheng K.L.* ESCA study of the effect of bivalent metal ions on lead ion-selective electrode membrane // Surf. Interface Anal. 1981. V. 3. № 4. P. 176–183.
25. *Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Голиков Д.В.* Ионная чувствительность халькогенидных стеклянных электродов с мембраной состава AgBr–Ag₂S–As₂S₃ и процессы ионного обмена на границе мембрана–раствор по данным радиоизотопных исследований // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 8. С. 1294.