

На правах рукописи

ВИНОГРАДОВА Татьяна Владимировна

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА
И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ДАТЧИКОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Екатеринбург – 2005

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии в ГОУ ВПО Уральском государственном техническом университете – УПИ

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Научный консультант – доктор химических наук, старший научный сотрудник
Маскаева Лариса Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Никифоров Александр Федорович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Неуѣмин Анатолий Дмитриевич

Ведущая организация: Институт промышленной экологии Уральского отделения
Российской Академии наук

Защита состоится: " 6 " июля 2005 г. в 13.00 на заседании диссертационного
Совета Д 004.002.01 в институте высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения Российской Академии наук; 620219 г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С.
Ковалевской, 22.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения Российской
Академии наук

Автореферат разослан: " 3 " июня 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета

 Анфиногенов А.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Под воздействием производственной деятельности человека природная среда изменяется в неблагоприятную для общества сторону. Одними из основных загрязняющих веществ являются оксиды серы, углерода, азота, тяжелые металлы. В связи с чем особую значимость приобретает контроль за загрязнениями объектов окружающей среды, включая многочисленные виды вод (поверхностных, морских, речных, озерных), воздушный бассейн (аэрозоли, пыли, туманы, дымы), почвы, растения, продукты питания, живые организмы. В решении этой проблемы важную роль играют приборы, а также методы обнаружения и количественного определения загрязняющих веществ.

Однако, приборы, построенные на традиционных методах измерения, изначально не всегда предназначены для решения экологических задач, нередко сложны в изготовлении и эксплуатации, имеют высокую стоимость. Таким образом, возникла необходимость в создании простых и удобных в эксплуатации, недорогих устройств, позволяющих осуществлять экспресс-контроль за состоянием окружающей среды, технологическими выбросами, содержанием вредных веществ в организме человека. В частности актуальной является проблема экспресс-анализа оксидов азота и углерода в дымовых газах тепловых электростанций и других топливосжигающих устройств, содержания фосфат-ионов и ионов свинца в водоемах, а также ионов свинца в физиологических жидкостях с целью профилактики отравлений.

Последние десятилетия характеризуются интенсивным развитием работ в области исследования, создания и применения химических сенсоров. Материалами для них, как правило, являются простые и сложные оксиды металлов, требующие повышенных рабочих температур. Наряду с требованиями природоохранного Законодательства стимулируют исследования в этой области запросы различных отраслей промышленности, медицины, биологии.

В научной литературе приводятся сведения о перспективности использования в качестве материалов чувствительных элементов различных полупроводников, в том числе на основе халькогенидов металлов. Общими требованиями к ним являются: высокая чувствительность, малое время отклика, достаточные термическая и механическая прочность. Одной из важнейших характеристик сенсора является селективность. Весьма важны требования стабильности показаний и устойчивости работы. Полупроводниковые химические сенсоры позволяют получать информацию о составе среды без отбора и предварительной подготовки пробы, обычно в непрерывном режиме и с малым временем отклика. Получаемая с их помощью информация не требует длительной и сложной обработки, что значительно упрощает анализ, позволяя быстро и легко контролировать содержание тяжелых металлов в воде или токсичных газов в атмосфере.

Материалами, имеющими широкие перспективы в сенсорной технике, могут стать новые соединения на основе тонкопленочных сульфидов металлов. Особенно большой интерес представляют твердые растворы замещения на их основе, которые позволяют в значительных пределах варьировать физико-химические характеристики соединений.

Об интересе, проявляемом к полупроводниковым сульфидам металлов, свидетельствует большое число исследований, посвященных изучению их электрофизических и адсорбционных свойств. В последнее время они все более



широко используются в различных оптических и электронных приборах, ИК–детекторах, солнечных элементах, а также для изготовления ионоселективных электродов. Обладая выраженными поверхностно–активными свойствами, тонкие пленки сульфидов находят применение в качестве сорбентов по отношению к ряду металлов и газов. Получение твердых растворов на основе халькогенидов металлов позволяет расширить номенклатуру материалов. Одним из наиболее перспективных методов их получения является химическое осаждение из водных сред. Метод универсален, прост в исполнении, позволяет получать высокую однородность наносимых пленок сульфидов и селенидов металлов. В процессе химического синтеза возможно легирование слоя различными добавками.

Одними из наиболее перспективных материалов с широким набором сенсорных свойств являются пленки сульфидов свинца и серебра. Если гидрохимическое осаждение индивидуальных пленок PbS достаточно изучено, то получение легированных слоев сульфида свинца, а также пленок сульфида серебра и их свойства исследованы мало. Особый интерес представляет получение и сенсорные свойства твердых растворов замещения в системе $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$. Существуют потенциальные возможности их низкотемпературного синтеза в широком диапазоне составов с получением новых сенсорных свойств.

Несмотря на большое количество известных работ по гидрохимическому синтезу, в них, как правило, отсутствует научно–обоснованный подход и анализ проходящих процессов. Кафедрой физической и коллоидной химии УГТУ–УПИ накоплен большой экспериментальный материал в области разработки химического метода осаждения пленок халькогенидов металлов из водных сред, разработан кинетико–термодинамический подход для нахождения областей их образования, метод прогнозирования синтеза твердых растворов замещения заданного состава.

Настоящая работа является результатом систематических исследований, проведенных в Уральском государственном техническом университете – УПИ по разработке гидрохимического метода синтеза пленок полупроводниковых материалов. Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований в рамках единого заказ–наряда УГТУ–УПИ по направлению «Датчики» в соответствии с научно–техническим планом Министерства общего и профессионального образования РФ (1998–1999гг.), программы Министерства образования РФ № 04.01 «Научно–технические исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (2000–2001гг.) по направлению «Охрана атмосферного воздуха» (ГРНТИ 44.01.94; 87.17.81; 59.35.35.20). Исследования были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01–03–96518 РФФИ–Урал, 2000–2002 гг.), Американским фондом CRDF (грант REC–005 НОЦ «Перспективные материалы», 2001–2004гг.).

Цель работы. Исследование гидрохимического синтеза, состава, структуры и функциональных свойств полупроводниковых пленок сульфидов свинца, серебра, а также твердых растворов замещения на их основе с целью создания ИК–датчиков и химических сенсоров для экспресс–обнаружения в воздухе токсичных газов, а также микроконцентраций некоторых вредных веществ в воде и физиологических жидкостях.

Научная новизна.

1. Впервые методом потенциометрии определены температурные зависимости констант ионизации продукта разложения тиомочевины – цианамида по первой и

второй ступени в интервале 298–343К. Определена величина теплового эффекта реакции ионизации цианамидов.

2. По результатам кинетических исследований осаждения сульфидов свинца и серебра в цитратно–аммиачной системе выведены формально–кинетические уравнения скоростей процессов, учитывающие роль концентрации солей металлов, лигандов, халькогенизатора, щелочного агента и температуры синтеза.

3. Впервые гидрохимическим методом синтезированы слои, содержащие в своем составе пересыщенные твердые растворы $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x \leq 0.18$).

4. Исследована кристаллическая структура, фазовый состав и морфология пленок как индивидуальных сульфидов свинца и серебра, так и твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

5. Выявлена поверхностная чувствительность и исследованы сенсорные свойства пленок легированного иодид– и хлорид–ионами PbS и твердых растворов замещения $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ к оксидам азота и монооксиду углерода. Исследованы релаксационные свойства пленок.

6. Установлена чувствительность тонких пленок сульфида свинца к присутствию в воде микроконцентраций фосфат–ионов в воде, а в физиологическом растворе ионов свинца.

Практическая значимость работы.

1. Установлены условия получения пленок Ag_2S и $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x \leq 0.18$) из цитратно–аммиачной реакционной смеси с использованием тиомочевины

2. Получены справочные данные по температурным зависимостям констант ионизации цианамидов по первой и второй ступени в интервале 298–343К.

3. Выведены формально–кинетические уравнения скоростей образования сульфидов свинца и серебра в цитратно–аммиачной системе, позволяющие рассчитывать состав твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, исходя из конкретных условий синтеза.

4. Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы сенсорных элементов на основе пленок твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, обладающих поверхностной чувствительностью к оксидам азота и монооксиду углерода

5. Установлена возможность определения с помощью пленочных сенсорных элементов на основе PbS фосфат–ионов в воде и ионов свинца в физиологическом растворе.

Положения диссертации, вынесенные на защиту.

1. Результаты определения температурных зависимостей констант ионизации цианамидов по первой и второй ступени в интервале 298–343К.

2. Результаты гидрохимического синтеза пленок сульфидов свинца, серебра и твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x \leq 0.18$).

3. Результаты исследований микроструктуры, элементного и фазового состава осажденных пленок PbS, Ag_2S , $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

4. Результаты исследований фоточувствительных и сенсорных свойств пленок PbS и твердых растворов замещения $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ к оксидам азота, монооксиду углерода, микроконцентрациям ионов свинца и фосфат–ионов.

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на Fifth international symposium and Exhibition «Clean water of Russia – 99» (Russia, Yekaterinburg. 1999), Всероссийском молодежном симпозиуме "Безопасность биосферы-99" (Екатеринбург, 1999), Всероссийской конференции с

международным участием "Экологические проблемы промышленных регионов" (Екатеринбург, 2000), международном экологическом конгрессе "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности" (С.-Петербург, 2000), Всероссийской научно-практической конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2000), Всероссийской научно – технической конференции по технологии неорганических веществ (Менделеевск, 2001), III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2001), семинаре СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и неорганические материалы" (Новосибирск, 2001), 12-ой международной выставке – конференции "Уралэкология Техноген 2002" (Екатеринбург, 2002)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 218 наименований. Она изложена на 171 странице, содержит 47 рисунков, 5 таблиц и 38 страниц приложений.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обосновывается актуальность темы, ее практическое и научное значение, дана краткая характеристика изучаемых объектов и сформулирована цель работы

Состояние проблемы (Глава 1). В главе отмечено, что существующий парк эколого-аналитических приборов не решает проблему экспресс-контроля в охране окружающей среды. Дано определение сенсора, его характеристика, типы и материалы. Описаны требования, предъявляемые к современным сенсорам. Халькогениды металлов находят широкое применение в различных областях техники. Из анализа рассмотренной литературы сделан вывод о перспективности использования халькогенидов металлов в качестве чувствительных элементов датчиков для эколого-аналитического контроля окружающей среды

В главе сделан обзор основных методов нанесения чувствительных покрытий для полупроводниковых пленочных датчиков (термическое испарение, вакуумное напыление, золь-гель-технология, пульверизация, электроосаждение и химическое осаждение из водной и неводной среды), приведены достоинства и недостатки наиболее распространенных методов и сделан вывод о перспективности метода гидрохимического осаждения тонких полупроводниковых пленок халькогениды металлов на диэлектрические подложки с целью создания датчиков экологического контроля. Подробно рассмотрено осаждение из водных сред сульфидов свинца, серебра и меди (II). Представлены составы осадительных ванн, использованных разными авторами

Отмечено, что известно небольшое число работ, в которых рассматриваются вопросы создания чувствительных элементов газоанализаторов для определения оксида серы, оксида углерода, метана на основе халькогенидных полупроводниковых пленок, в частности CdSe, CdS, PbS. Полностью отсутствуют данные по синтезу газочувствительных сенсоров методом химического осаждения из водных растворов

Исходя из проведенного анализа литературных источников, была сформулирована цель настоящей работы, заключающаяся в исследовании гидрохимического синтеза, состава, структуры и функциональных свойств полупроводниковых пленок сульфидов свинца, серебра, а также твердых растворов

замещения на их основе с целью создания материалов оптических датчиков и химических сенсоров для экспресс-обнаружения в воздухе токсичных газов, а также микроконцентраций некоторых вредных веществ в воде и физиологических жидкостях.

Методы исследования условий получения и свойств пленок сульфидов металлов (Глава 2). В главе описаны условия получения и исследования свойств пленок. В качестве исходных реагентов для синтеза полупроводниковых пленок твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ использовали уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (осч), азотнокислое серебро AgNO_3 (ч), натрий лимоннокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (чда), тиомочевину $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (чда), гидроксид аммония NH_4OH (чда) и едкий натр NaOH (чда). Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода. В качестве подложек использовали предварительно обезжиренные хромовой смесью и активированные ситалловые пластины марки СТ-50-1-2 размером 30×18 мм. С целью получения воспроизводимых результатов по осаждению слоев при составлении реакционных смесей выдерживался строго определенный порядок сливания реагентов.

Цианамид получали при взаимодействии раствора тиомочевины (чда) с большим избытком желтой окиси ртути (чда). Концентрацию полученного раствора цианамида определяли методом обратного аргентометрического титрования.

Кинетические закономерности накопления в растворе твердой фазы в виде сульфида изучались путем анализа остаточной концентрации металла в растворе в течение 90-150 минут в интервале температур 303-343K. Концентрацию соли свинца в реакционной смеси определяли методом обратного трилонометрического титрования. Концентрацию ионов серебра определяли методом Фольгарда в присутствии железо-аммонийных квасцов.

Кристаллическую структуру пленок, полученных при $T = 303\text{K}$, исследовали методом рентгеновской дифракции в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Съемку проводили при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 10° до 100° в режиме сканирования с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 сек.

Рентгено-дисперсионный микроанализ слоев проводили на микроанализаторе Superzond JSXA-733с (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s (Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 kV и токе зонда $5 \cdot 10^{-9}\text{A}$ с использованием стандартных эталонов фирмы Link (Англия). Анализируемая площадь образца при каждом замере составляла 200×150 мкм. Зона распространения электронного зонда вглубь образца не превышала 3 мкм.

Электронно-микроскопические исследования пленок PbS , $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$ и Ag_2S выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV.

Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре Renishaw-1000 с аргоновым лазером и линией возбуждения $\lambda = 514,5$ нм.

Низкотемпературные измерения пленок проводили в вакуумном термостате с остаточным давлением $8 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. в интервале температур 230-330K (для пленки PbS - в интервале 170-320K) в токовом режиме с использованием термоэлектрического охладителя, работающего на эффекте Пельтье. Точность регулирования температуры составляла $\pm 0,1\text{K}$. Исследовали образцы пленок 2×4 мм с

нанесенными никелевыми контактами, к которым с помощью оловянного сплава припаивали золотые проводники

Измерение фотоэлектрических характеристик слоев проводилось в соответствии с ГОСТ 17782-79 на установке К 54.410 при напряжении смещения 10 – 100В В качестве источника излучения использовалось АЧТ 573К с облученностью от него в плоскости измерения $9 \cdot 10^{-5}$ Вт/см² Частота модуляции излучения – 800 Гц

Измерение омического сопротивления образцов пленок проводили в интервале 3 минуты с шагом 30 секунд универсальными комбинированными приборами Ц-301 и Ц-302. Ячейка для исследования сенсорных свойств пленок была изготовлена из нержавеющей стали с отверстиями для подачи и отвода газа и снабжена прижимными контактами для установки чувствительного элемента. Объем ячейки – 130 мл Температура газовой смеси составляла 295К, относительная влажность 48 ± 4 %.

Для исследования чувствительности пленок PbS к присутствию в водном растворе PO_4^{3-} -ионов и ионов Pb^{2+} изготавливали индикаторный электрод, который представлял собой пленку сульфида свинца толщиной 0,3–0,5 мкм, нанесенную на ситалловую подложку 5×3 мм² На поверхность пленки для обеспечения омического контакта электрохимически наносился никель, к которому припаивался изолированный вывод. Регенерация чувствительного элемента осуществлялась промывкой дистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод.

Анализ условий образования тонких пленок PbS, Ag₂S и твердого раствора замещения на их основе при гидролитическом разложении тиомочевины (Глава 3). Традиционно расчеты условий образования твердой фазы проводятся с использованием констант, взятых для стандартных условий, так как в литературе отсутствуют данные по температурным зависимостям В связи с этим возникли расхождения между расчетными и экспериментальными областями образования. С целью учета температурного фактора экспериментальным и расчетным путем нами было найдено влияние температуры в интервале 298–353К на поведение компонентов реакционной смеси На основании значений гермодинамических характеристик веществ рассчитаны температурные зависимости константы нестойкости тиомочевинного комплекса серебра, произведений растворимости сульфидов свинца, серебра и гидроксида свинца.

Методом потенциометрического титрования в работе определены полная и ступенчатые константы ионизации цианамид в интервале температур 298–343К. Определение было проведено при температурах 298, 308, 313, 323, 333, 343К Для каждой температуры проводилось от 7 до 12 серий опытов.

Для повышения точности результатов титрования использовали метод обработки экспериментальных данных, предложенный Нойсом для соединений имеющих близкие по значениям ступенчатые константы ионизации. Суть этого метода заключается в расчёте констант ионизации при каждой температуре путём решения системы уравнений, включающих полученные экспериментальные данные В связи с большим количеством расчетов по этому методу для удобства и упрощения обработки экспериментальных данных была составлена программа для персонального компьютера.

Значения констант ионизации цианамид по результатам потенциометрических титрований в интервале 298–343К по первой и второй ступеням, а также полных констант, определённых нами как средние арифметические для каждой исследуемой

температуры, приведены в таблице 1. Погрешность в величинах K_1 , K_2 и $K_{H_2CN_2}$ выражали доверительным интервалом с надежностью 0,95, используя критерий Стьюдента.

Константа ионизации цианамид по первой ступени в температурном интервале 298–343К изменяется в 5 раз, а полная константа в 140 раз, увеличиваясь с повышением температуры.

Таблица 1.

Значения констант ионизации цианамид при разных температурах

T, K	298	308	313	323	333	343
$K_1 \cdot 10^{11}$	4.7 ± 0.3	5.9 ± 0.4	6.8 ± 0.3	9.8 ± 0.5	15.2 ± 1.5	22.4 ± 2.7
$K_2 \cdot 10^{12}$	6.6 ± 1.3	12.6 ± 1.5	19.5 ± 2.9	38.9 ± 6.8	93.3 ± 13.8	190.6 ± 28.4
$K_{H_2CN_2} \cdot 10^{22}$	3.1 ± 0.2	7.4 ± 1.3	13.2 ± 2.3	38.0 ± 7.7	141.3 ± 28.6	426.6 ± 87.7

По определенной в работе температурной зависимости найден тепловой эффект реакции ионизации цианамид ($\Delta H_{H_2CN_2}$), величина которого составила 94,9 кДж/моль, в том числе 30,4 кДж/моль - по первой ступени ионизации и 64,6 кДж/моль - по второй ступени.

В работе был проведен термодинамический расчет нахождения областей образования халькогенидов металлов, позволяющий целенаправленно составлять реакционные смеси для синтеза пленок с заданными параметрами, получать твердые растворы требуемого состава.

Методика расчета основана на представлении об обратимом характере реакции гидролитического разложения тиомочевины (ТМ) на сероводород и цианамид и учете всех термодинамически определяемых величин (констант равновесия и устойчивости, произведений растворимости (ПР) соединений металлов) За основное условие образования твердой фазы халькогенида металла взято соотношение

$$ПИ \geq ПР \quad (1)$$

где ПИ – ионное произведение, ПР – произведение растворимости халькогенида. Для обеспечения возможности контролируемого роста пленок в раствор вводились лиганды, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с металлами, регулируя и определяя тем самым необходимую концентрацию их незакомплексованных ионов, в соответствии с выражениями:

$$[Me^{2+}] = \alpha_{Me^{2+}} \cdot C_{\Sigma Me} \quad (2)$$

$$[Me^+] = \alpha_{Me^+} \cdot C_{\Sigma Me} \quad (3)$$

Равновесная концентрация серы может быть найдена, исходя из условия гидролитического разложения тиомочевины на цианамид и сероводород и ионизации последнего, из уравнений:

$$p[S^{2-}]_p = pK_c + pK_{H_2S} + p[CS(NH_2)_2]_p + p\beta_a - 4pH - p(C_n - C_p) \quad (4)$$

$$p[S^{2-}]_p = pK_c + pK_{H_2S} + p[CS(NH_2)_2]_p + p\beta_a - 4pH - 0.3 - p(C_n - C_p) \quad (5),$$

где K_c – константа гидролитического разложения тиомочевины; K_{H_2S} – константа диссоциации сероводородной кислоты; $\alpha_{Me^{2+}}$ – доля свободных ионов металла; $\beta_a = [H^+]^2 + K_{HCN_2} \cdot [H^+] + K_{H_2CN_2}$, $K_{H_2CN_2}$ – полная константа ионизации

цианамид, K_{HCN_2} – константа ионизации цианамидов по первой ступени; $\lambda = \frac{C_p}{C_n}$ –

доля остаточной (непревращенной в сульфид) комплексной соли металла.

При введении комплексообразующего агента в раствор металлы преимущественно присутствуют в форме комплексного соединения, поэтому был проведен расчет долевых концентраций всех форм существующего металла, свинца и серебра, в растворе для рассматриваемых в работе систем. В качестве лиганда для ионов свинца использовали гидроксид- и цитрат-ионы, для серебра-тиомочевину, для ионов меди-аммиак, гидроксид- и цитрат-ионы.

Результаты расчетов долевых концентраций всех форм существования свинца в растворе в зависимости от значения pH смеси показывают, что в пломбитной системе наиболее вероятной формой существования свинца при значениях $\text{pH} = 11 \div 13$ является комплекс $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, доля которого при росте pH от 11 до 13 увеличивается до 0,96, в цитратно-аммиачной – в интервале $\text{pH} = 8 \div 12$ в растворе преимущественно существует комплексный ион $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, показатель константы нестойкости которого при 298K составляет $pK_{\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}} = 13,72$, доля которого в этом интервале pH составляет 0,80–0,95. При $\text{pH} > 12$, помимо комплекса $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, в растворе присутствует гидроксокомплекс $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ($pK_{\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}} = 16,30$), доля которого растет с увеличением pH.

Серебро в исследуемых системах при данных условиях будет связываться в прочный тиомочевинный комплекс $\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3^+$ ($pK_{\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3^+} = 13,14$).

Наиболее часто при осаждении пленок сульфидов металлов тиомочевинной используется соотношение $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] \geq 10C_n$. В этом случае уравнение, представляющее равновесные условия образования двухвалентного металла примет вид:

$$pC_n = p\Gamma_{\text{PbS}} - pK_c - pK_{\text{H}_2\text{S}} + 4\text{pH} - p\alpha_{\text{Pb}^{2+}} - p\beta_u + p\frac{1-\lambda}{\lambda} + 1 \quad (6)$$

одновалентного металла:

$$pC_n = \frac{p\Gamma_{\text{Ag}_2\text{S}} - pK_c - pK_{\text{H}_2\text{S}} + 4\text{pH} - p\beta_u}{2} - p\alpha_{\text{Ag}^+} + 0,5p\frac{1-\lambda}{\lambda^2} + 0,65 \quad (7)$$

В главе приводятся результаты определения области совместного осаждения PbS и Ag_2S образования твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

При рассмотрении условий образования твердого раствора замещения на основе халькогенидов металлов сделано предположение, что условием синтеза является наличие области совместного осаждения образующих его индивидуальных халькогенидов. При этом, изменяя pH, вид, концентрации лигандов и солей металлов, можно в определенных пределах оптимизировать этот процесс, сближая их области осаждения.

На основе расчета ионных равновесий рассмотрены условия образования в системе основных примесных фаз, гидроксидов и цианамидов металлов. Так выражения, определяющие граничные условия образования гидроокиси свинца и меди (II) и равновесные условия образования цианамидов имеют вид:

$$p\Gamma_{\text{Me}(\text{OH})_2} = pC_n + p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - 2\text{pH} + 2pK_w \quad (8)$$

$$p\Gamma_{\text{MeCN}_2} = 2pC_n + p\alpha_{\text{Me}^{2+}} + pK_{\text{HCN}_2} - p\beta_u + p\lambda(1-\lambda) \quad (9)$$

$$p\Gamma_{\text{Ag}_2\text{CN}_2} = 3pC_r + 2p\alpha_{\text{Ag}} + pK_{\text{Ag}_2\text{CN}_2} - p\beta_{\text{II}} + 0.3 + p\lambda^2(1-\lambda) \quad (10)$$

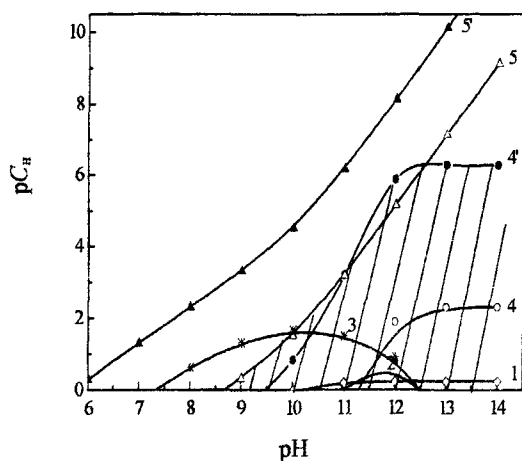


Рис 1. Область совместного осаждения PbS и Ag_2S (заштрихована) из цитратно-аммиачной системы при 323K. Состав реакционной смеси, моль/л: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0.3, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ – 0.4, NH_4OH – 4. Доля превращения соли свинца в PbS , %: 1 (4'), 99 (4). Доля превращения соли серебра в Ag_2S , %: 1 (5'), 99 (5). Кривые 1, 2, 3 описывают граничные условия образования Ag_2CN_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCN_2 .

Исследование гидрохимического осаждения пленок PbS , Ag_2S , твердых растворов замещения на их основе, их состава, структуры и электрофизических свойств (Глава 4). Для разработки технологии получения тонких пленок с заданными структурой и составом необходимо изучение также кинетики процесса образования пленок.

Изучение кинетических закономерностей позволит целенаправленно изменять условия проведения процесса в соответствии с требованиями, предъявляемыми к свойствам получаемой пленки. На их основе определяли влияние компонентов реакционной смеси на скорость образования индивидуальных сульфидов свинца и серебра.

Основной задачей исследований в этом направлении являлись вопросы прогнозирования состава твердого раствора и их взаимосвязи со свойствами

Типичная кинетическая кривая процесса осаждения сульфидов свинца и серебра имеет S-образную форму (рис 2), характерную для гетерогенных автокаталитических процессов, в которых роль катализатора играет поверхность образующейся твердой фазы. В этом случае скорость образования, как сульфида свинца, так и сульфида серебра должна быть пропорциональна поверхности твердой фазы, зарождающейся в объеме реакционной смеси

Было установлено, что для солей свинца и серебра реакция образования их сульфидов с использованием тиомочевины имеет первый порядок. Методом избыточных концентраций были определены также частные порядки реакции по всем компонентам реакционных смесей

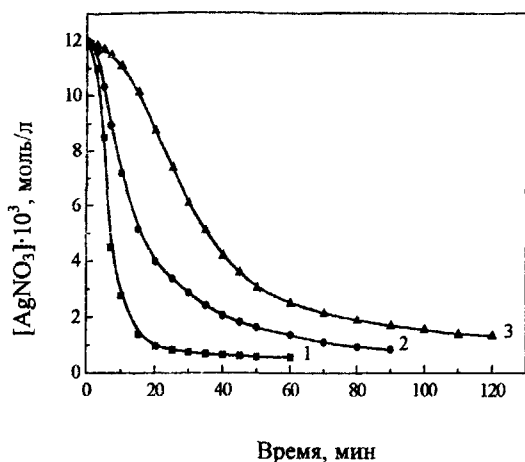


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения сульфида серебра при различных исходных концентрациях тиомочевины в реакционной смеси. Состав раствора, моль/л. AgNO_3 – 0.012, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0.3, NH_4OH – 1.0. Температура процесса: 323K. $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$, моль/л – 0.3 (1), 0.4 (2), 0.5 (3)

Энергию активации процессов осаждения сульфидов свинца и серебра определяли по температурной зависимости константы скорости реакции с использованием уравнения Аррениуса. Ее величина составила 37 кДж/моль для Ag_2S и 68.9 кДж/моль для PbS .

Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса k_0 был рассчитан по константе скорости реакции k' , отнесенной к единице начальных концентраций компонентов реакционной смеси (с учетом порядка реакции по реагентам)

Формально-кинетические уравнения скоростей образования сульфидов свинца и серебра в цитратно-аммиачной системе во временном интервале 90–150 минут имеют вид:

$$W_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1.5 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{37.0 \cdot 10^3}{8.31 \cdot T}\right) \cdot C_{\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{0.3} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{-0.2} \cdot C_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2}^{-2.0} \cdot \left(C_{\tau}^{\text{Ag}^+} - C_{\text{p}}^{\text{Ag}^+}\right) \quad (11)$$

$$W_{\text{PbS}} = 1.23 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{68.9 \cdot 10^3}{8.31 \cdot T}\right) \cdot C_{\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{0.3} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.4} \cdot C_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2}^{1.5} \cdot \left(C_{\tau}^{\text{Pb}^{2+}} - C_{\text{p}}^{\text{Pb}^{2+}}\right) \quad (12)$$

где C_{τ} и C_{p} – концентрация соли металла, превратившейся в сульфид, соответственно ко времени τ и достижении равновесия.

После определения влияния компонентов реакционной смеси на скорость образования индивидуальных халькогенидов металлов появляется возможность прогнозирования составов твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, исходя из уравнения:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{W_{\text{Ag}_2\text{S}}}{W_{\text{Pb}_2\text{S}}} \quad (13)$$

Можно предположить, что состав образующихся при гидрохимическом осаждении твердых растворов будет определяться соотношением скоростей образования формирующих твердый раствор халькогенидов металлов.

Исходя из (13), состав твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ может быть рассчитан из уравнения:

$$\frac{1-x}{x} = 1.07 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{31.9 \cdot 10^3}{8.31 T}\right) \cdot C_{\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0.6} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.6} \cdot C_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2}^{3.5} \cdot \frac{(C_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{т}} - C_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{р}})}{(C_{\text{Ag}^+}^{\text{т}} - C_{\text{Ag}^+}^{\text{р}})} \quad (14)$$

Очевидно, что в соответствии с (14), состав твердого раствора может быть спрогнозирован для различных комбинаций концентраций компонентов реакционной смеси и температуры процесса.

В работе были исследованы состав и структура полученных твердых растворов замещения. Анализ рентгенограмм (рис 3) совместно осажденных пленок показал, что во всех случаях присутствует только одна кристаллическая фаза, соответствующая PbS, рефлексы которой смещены в область меньших углов, что было объяснено нами как образование твердого раствора замещения в системе PbS–Ag₂S

Максимальное содержание сульфида серебра в составе твердого раствора по данным рентгеновских исследований, определенное с использованием правила Вегарта, составило около 9 мол %. Отметим, что по высокотемпературной фазовой диаграмме равновесная растворимость Ag₂S в PbS при 970K составляет 0.4 мол %. Необходимо обратить внимание, что полученный при 303K твердый раствор имеет высокую степень пересыщения по серебру, причем состав полученных пленок до 400K относительно стабилен. Тем самым впервые были синтезированы пленки твердых растворов замещения Ag_xPb_{1-x}S (0 < x ≤ 0.18), представляющие собой новый материал, свойства которого не были исследованы ранее.

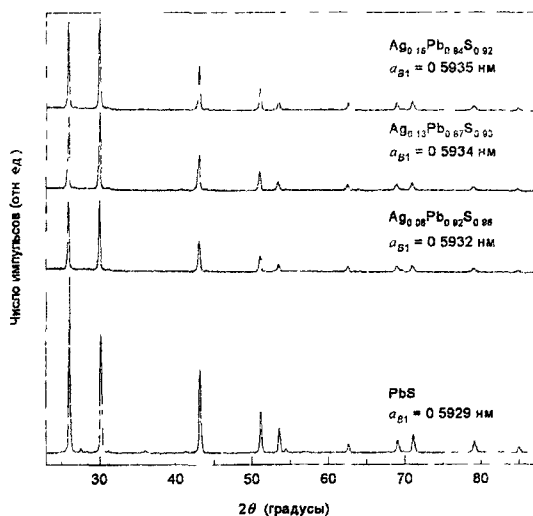


Рис. 3 Рентгенограммы пленок сульфида свинца и твердых растворов замещения Ag_{0.08}Pb_{0.92}S_{0.96}, Ag_{0.13}Pb_{0.87}S_{0.93} и Ag_{0.16}Pb_{0.84}S_{0.92}, полученных при совместном осаждении сульфидов свинца и серебра при T = 303K из реакционной смеси, содержащей 0.001, 0.005 и 0.012 моль/л AgNO₃. Состав реакционной смеси, моль/л: Pb(CH₃COO)₂ – 0.01, Na₂C₆H₅O₇ – 0.3, NH₄OH – 4.0, CS(NH₂)₂ – 0.4

Подтверждением образования твердого раствора замещения служат спектры комбинационного рассеяния (рис.4) Осажденные пленки Ag_xPb_{1-x}S_{1-δ} были непрозрачны и снять непосредственно с них спектры комбинационного рассеяния (КР) не удалось, поэтому спектры снимали с осадков, полученных при синтезе пленок PbS–Ag₂S. По мере увеличения содержания серебра в твердой фазе пик 133 см⁻¹, соответствующий сульфиду свинца, последовательно смещается в высокочастотную

область до 145 см^{-1} , что, по-видимому, является следствием замещения атомов свинца более легкими атомами серебра при образовании твердого раствора.

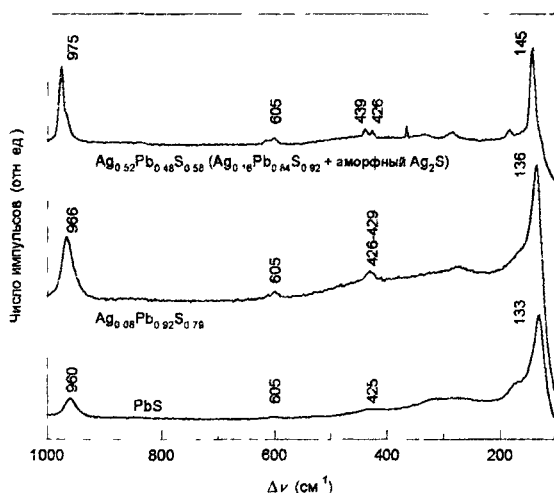


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния осадков сульфида свинца и твердых растворов $\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.78}$ и $\text{Ag}_{0.52}\text{Pb}_{0.48}\text{S}_{0.58}$, образующихся при синтезе пленок системы $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$. Состав реакционной смеси, моль/л: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0.01$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - 0.3$, $\text{NH}_4\text{OH} - 4.0$, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 - 0.4$. Температура процесса - 303K .

В КР-спектрах присутствуют также линии, соответствующие гидроксиду свинца ($960\text{--}975\text{ см}^{-1}$) и, по-видимому, цианамиду свинца ($425\text{--}429\text{ см}^{-1}$). С увеличением содержания серебра в твердой фазе на КР-спектре появляется пик 439 см^{-1} , который характерен для чистого Ag_2S . Это связано с образованием аморфной фазы сульфида серебра и согласуется с оценкой фазового состава пленок. Пик 605 см^{-1} , присутствующий на КР-спектрах пленок Ag_2S и PbS , полученных гидрохимическим синтезом, связан, вероятно, с наличием в них продуктов гидролиза цианамидов.

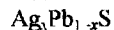
Количество серебра в получаемом твердом растворе $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ зависит от pH реакционной смеси и соотношения долей солей металлов в ней. Осажденные пленки толщиной менее 0.5 мкм помимо кристаллического твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ со структурой B1 содержат репегноаморфный сульфид серебра. Это следует, в первую очередь, из данных по элементному составу (см. таблицу 2).

Присутствие аморфного сульфида серебра (около 25 мол. %) подтверждается данными элементного анализа, содержание твердого раствора в растворе ведет, с одной стороны, к увеличению количества серебра в твердом растворе $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и, с другой стороны, к уменьшению относительного содержания твердого раствора в пленке из-за выделения аморфного Ag_2S .

Для более точной оценки содержания аморфного сульфида серебра и кристаллического твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ синтезированные пленки были подвергнуты отжигу на воздухе при температуре от 363 до 573K в течение 10 час. Судя по изменению периода, отжиг пересыщенного по содержанию серебра твердого раствора смещает его состав в область меньшего содержания серебра, соответствующую равновесной растворимости Ag_2S в PbS . Кристаллизации препятствует кубический твердый раствор $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, имеющийся в пленке.

Таблица 2

Влияние условий синтеза на состав пленок совместно осажденных сульфидов свинца и серебра и состав твердых растворов



Условия синтеза			Содержание элементов в пленке, ат. %			Формульный состав пленки (без разделения на кристаллическую и аморфную фазы)	Формульный состав твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$ (оценка по периоду решетки)	Фазовый состав пленки, мол. %	
$[\text{AgNO}_3]$ моль/л	$[\text{NH}_4\text{OH}]$ моль/л	T, K	Ag ± 0.7	Pb ± 0.8	S ± 0.5			твердый раствор $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	аморфный сульфид Ag_2S
0.001	0.5	323	1.6 \pm 0.3	52.9 \pm 2.1	45.5 \pm 1.0	$\text{Ag}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{S}_{0.83}$	—	—	—
0.002	0.5	323	5.4 \pm 0.5	48.8 \pm 1.1	45.8 \pm 0.9	$\text{Ag}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S}_{0.85}$	—	—	—
0.005	0.5	323	23.9 \pm 1.7	35.1 \pm 1.5	41.0 \pm 0.7	$\text{Ag}_{0.41}\text{Pb}_{0.59}\text{S}_{0.69}$	—	—	—
0.010	0.5	323	41.1 \pm 0.7	23.4 \pm 1.0	35.5 \pm 1.0	$\text{Ag}_{0.64}\text{Pb}_{0.36}\text{S}_{0.55}$	—	—	—
0.012	0.5	323	40.2 \pm 0.3	22.7 \pm 1.2	37.1 \pm 0.9	$\text{Ag}_{0.64}\text{Pb}_{0.36}\text{S}_{0.59}$	—	—	—
0.001	4.0	303	3.9 \pm 0.6	53.8 \pm 0.4	42.3 \pm 0.8	$\text{Ag}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{S}_{0.73}$	$\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.96}$ ($a = 0.59319 \text{ нм}$)	~100	0
0.002	4.0	303	4.3 \pm 0.3	51.6 \pm 0.6	44.1 \pm 0.3	$\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.79}$	$\text{Ag}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S}_{0.95}$ ($a = 0.59324 \text{ нм}$)	~100	0
0.005	4.0	303	27.1 \pm 0.8	32.4 \pm 0.8	40.5 \pm 0.5	$\text{Ag}_{0.46}\text{Pb}_{0.54}\text{S}_{0.68}$	$\text{Ag}_{0.13}\text{Pb}_{0.87}\text{S}_{0.93}$ ($a = 0.59338 \text{ нм}$)	~76.5	~23.5
0.010	4.0	303	27.4 \pm 1.0	32.3 \pm 0.9	40.3 \pm 0.5	$\text{Ag}_{0.46}\text{Pb}_{0.54}\text{S}_{0.68}$	—	—	—
0.012	4.0	303	33.1 \pm 0.8	30.2 \pm 0.6	36.7 \pm 0.6	$\text{Ag}_{0.52}\text{Pb}_{0.48}\text{S}_{0.58}$	$\text{Ag}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{S}_{0.92}$ ($a = 0.59348 \text{ нм}$)	~73.0	~27.0

На микрофотографиях (рис.5) видно, что уже небольшая ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) добавка соли серебра в реакционную смесь приводит к резкому изменению ориентации граней роста PbS и уменьшению размеров кристаллитов. В каждой пленке кристаллиты близки по размеру и равномерно покрывают поверхность подложки. Однако на изображении пленки, полученной из раствора с содержанием нитрата серебра $[AgNO_3] = 12 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис.5с), между кристаллическими зернами можно заметить более темные прослойки аморфной фазы.

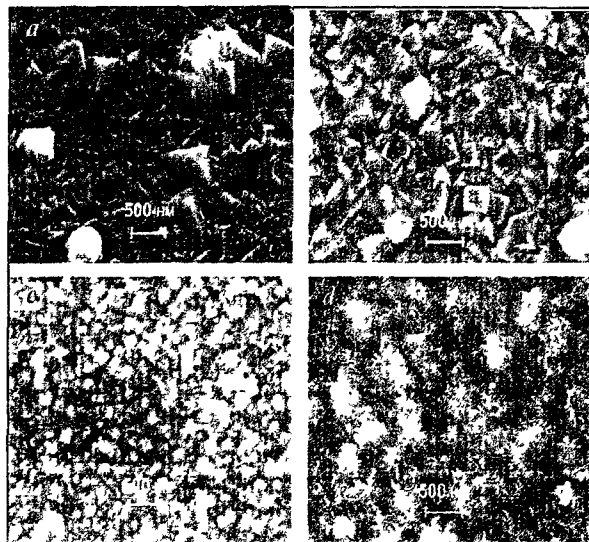


Рис. 5. Микрофотографии пленок PbS (а), $Ag_{0.08}Pb_{0.92}S_{0.79}$ (б), $Ag_{0.52}Pb_{0.48}S_{0.58}$ (с) и Ag_2S (д): пленки (б) и (с) получены совместным осаждением сульфидов свинца и серебра при $T = 303K$ из реакционной смеси, содержащей $2 \cdot 10^{-3}$ и $12 \cdot 10^{-3}$ моль/л $AgNO_3$, соответственно, и 4.0 моль/л NH_4OH . Состав реакционной смеси, моль/л: $Pb(CH_3COO)_2$ – 0.01, $Na_2C_6H_5O_7$ – 0.3, NH_4OH – 4.0. $CS(NH_2)_2$ – 0.4.

Подтверждением образования твердого раствора служат данные низкотемпературных исследований. Состав твердого раствора $Ag_xPb_{1-x}S$, полученный по изучению температурной зависимости омического сопротивления пленок, содержащих твердый раствор и около 25 мол. % аморфного Ag_2S , в пределах ошибки совпадает с составом $Ag_xPb_{1-x}S$, найденным по периоду решетки.

Исследование сенсорных свойств химически осажденных пленок сульфидов металлов (Глава 5). В главе представлены результаты по исследованию фоточувствительных и сенсорных свойств полученных пленок твердых растворов.

Известно, что наиболее фоточувствительные слои PbS имеют мелкокристаллическую структуру. В то же время уже небольшая добавка иодида аммония приводит к уменьшению размеров кристаллитов. В связи с этим была исследована фоточувствительность получаемых слоев твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ к ИК-излучению за счет введения в состав осадительной ванны иодида аммония, и найдено его оптимальное содержание в зависимости от концентрации $AgNO_3$.

На рис. 6 представлена зависимость вольтовой чувствительности осажденных слоев от содержания соли серебра в реакционной смеси для

образцов полупроводниковых пленок, полученных из растворов с добавлением иодида аммония (0,05 моль/л). Зависимость имеет сложный характер, что объясняется комплексным влиянием серебра на состав, структуру и фотоэлектрические свойства пленок. Как видно из рис. 6, максимальное значение вольтовой чувствительности имеет пленка, полученная из раствора с содержанием $\text{AgNO}_3 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что по данным рентгеновских исследований соответствует содержанию серебра в твердом растворе 8 ат. %. Некоторое падение вольтовой чувствительности при дальнейшем увеличении концентрации соли серебра в реакционной смеси является, вероятно, следствием изменения состава и микроструктуры пленок.

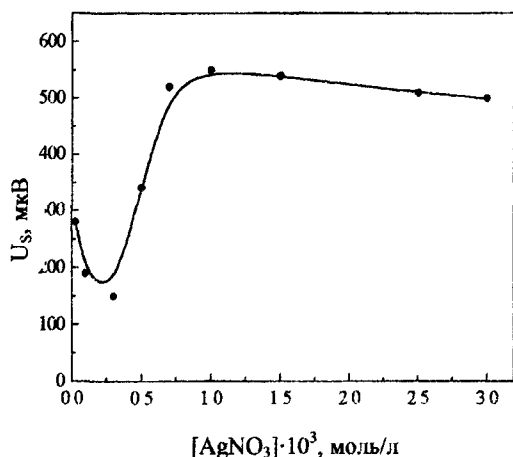


Рис. 6. Зависимость вольтовой чувствительности пленок PbS от содержания в реакционной смеси соли серебра. Состав раствора, моль/л: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 0,04, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0,3, NH_4OH – 4, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ – 0,58, NH_4I – 0,05. Температура синтеза: 353K.

Учитывая высокую поверхностную активность пленок халькогенидов металлов, в работе показана принципиальная возможность разработки поверхностно-чувствительных элементов, в частности, для качественного и количественного газового анализа, а также анализа компонентов жидких сред. Принцип действия таких поверхностно-чувствительных сенсоров основан на эффекте трансформации величины адсорбции детектируемых частиц на поверхности пленки непосредственно в электрический сигнал.

Универсальность и специфичность метода химического осаждения в сочетании с использованием широкого круга отличающихся по своим свойствам халькогенидных материалов позволяет на их основе в значительной мере решить проблему селективного определения экологически значимых концентраций ряда веществ. Предпосылками этому является возможность направленно изменять морфологию и состав пленок в процессе синтеза, осуществляя их гибкое легирование.

В качестве параметра, определяющего чувствительность пленок к газам, нами было выбрано изменение их омического сопротивления. Исследование чувствительности осажденных пленок к диоксиду азота проводилось для

концентрации $[\text{NO}_2]$ до 600 мг/м^3 (средняя рабочая концентрация оксидов азота в дымовых газах котлов электростанций 200 мг/м^3).

На рис 7 представлены кривые изменения омического сопротивления чувствительного элемента от времени контакта для четырех разных материалов. Видно, что наибольшую чувствительность имеет пленка твердого раствора, легированного йодом. В дальнейшем большинство исследований сенсорных свойств пленок к NO_2 проводились для твердого раствора состава $\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.96}$. Установленная пороговая чувствительность к NO_2 составила 0.08 мг/м^3 .

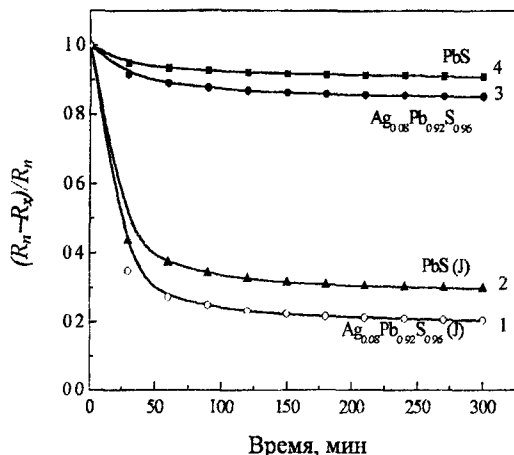


Рис. 7. Изменение относительной величины омического сопротивления пленок на основе PbS от времени их контакта с NO_2 . Состав раствора, моль/л. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 0.04, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0.3, NH_4OH – 4, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ – 0.58. Содержание добавок, моль/л: AgNO_3 – 0, NH_4I – 0 (1); AgNO_3 – $1 \cdot 10^{-3}$, NH_4I – 0 (2); AgNO_3 – 0, NH_4I – 0.2 (3); AgNO_3 – $1 \cdot 10^{-3}$, NH_4I – 0.2 (4). Температура синтеза: 353K $[\text{NO}_2] = 200 \text{ мг/м}^3$.

Была также исследована чувствительность осажденных пленок к NO и CO . На рис. 8 хорошо видно, что для каждого газа существует свой оптимальный состав реакционной смеси, из которого осаждается пленка с максимальной чувствительностью к этим газам. Пороговые чувствительности для них соответственно составили: 0.08 мг/м^3 , 0.4 мг/м^3 , 5 мг/м^3 .

На рис. 9 представлена температурная зависимость чувствительности газового сенсора от времени контакта с диоксидом азота при различных рабочих температурах. Из полученной температурной зависимости чувствительности пленки сульфида свинца с использованием аррениусовских координат была определена энергия активации электропроводности, которая по своей сути характеризует энергию активации процесса адсорбции диоксида азота пленкой сульфида свинца. Полученное значение составляет 29.7 кДж/моль . Полученные результаты подтверждают физическую природу взаимодействия газа с пленкой, а также могут быть использованы для оптимизации условий измерения концентрации газа и разработки методов регенерации чувствительного элемента.

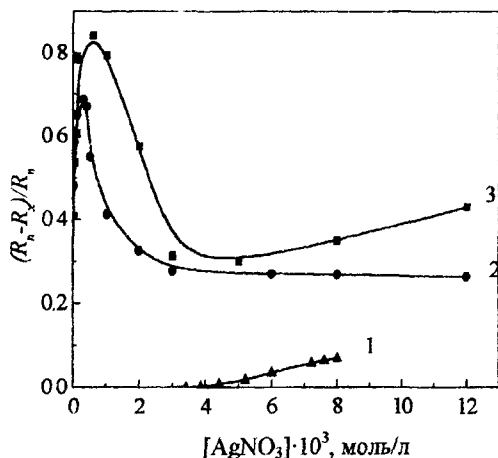


Рис. 8. Изменение чувствительности пленок PbS от содержания нитрата серебра в реакционной смеси при взаимодействии с разными газами: 1 – CO (166 мг/м³), 2 – NO (220 мг/м³), 3 – NO₂ (200 мг/м³)

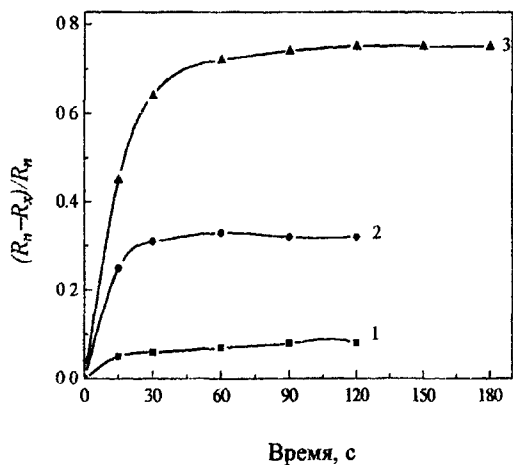


Рис. 9. Изменение относительного сопротивления чувствительного элемента на основе PbS от времени контакта с диоксидом азота при различных температурах, К: 348 (1), 333 (2), 293 (3). Концентрация NO₂ – 200 мг/м³

Важные данные для понимания механизма взаимодействия газа с поверхностью пленки могут дать результаты обработки концентрационных кривых с использованием известных изотерм адсорбции. Применение к экспериментальным данным линейных форм изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха показало, что лучше всего они описываются первой из них, что свидетельствует о том, что адсорбция NO₂ на исследуемых слоях PbS идет, вероятно, по мономолекулярному механизму на энергетически эквивалентных центрах. В нашем случае под величиной адсорбции понимали величину изменения сопротивления пленки, эквивалентную количеству адсорбированного газа.

Важнейшей характеристикой материалов химических сенсоров является способность к регенерации. В связи с этим были изучены релаксационные

свойства пленок. На рис 10 видно как происходит восстановление сопротивления пленки самоотходом (без оказания воздействия) и в результате ее нагрева. Исследования показали, что исследованные чувствительные элементы обеспечивают хорошую воспроизводимость результатов в процессе реализации 200–300 последовательных циклов "измерение – регенерация"

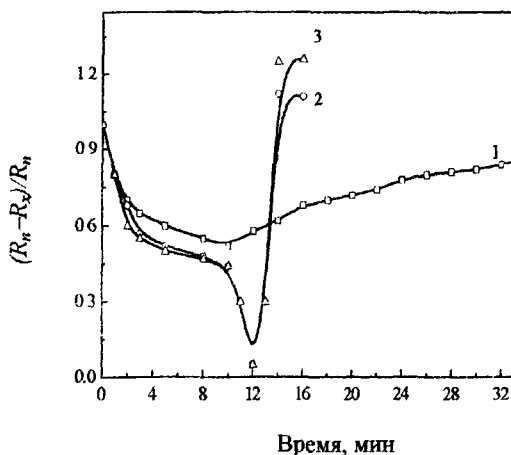


Рис. 10. Зависимость времени релаксации чувствительного элемента на основе легированной пленки PbS при использовании различных методов воздействия: самоотход (1), нагрев пленки до 353K в течение 15 сек (2), нагрев пленки до 353K в течение 30 сек (3).

В работе была предпринята попытка использования пленок в качестве ионоселективных электродов для определения в воде фосфат-ионов и ионов свинца в физиологическом растворе

В работе измеряли разность электрохимических потенциалов между сенсорным элементом и электродом сравнения в присутствии ионов Pb^{2+} и PO_4^{3-} . В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод, в качестве индикаторного пленку сульфида свинца, легированного хлором. Время измерения в зависимости от концентрации ионов колебалось от 1 до 6 минут. Для пленок на основе сульфида свинца, полученных из цитратно-аммиачной системы с добавкой хлористого аммония чувствительность по ионам свинца в диапазоне концентраций 10–100 мкг/л составила около 90 $\frac{\Delta U}{pX}$. Исследованные пленки уверенно фиксируют содержание свинца в растворе менее 10 мкг/л, что позволяет разработать на их основе сенсорные элементы для экспресс-определения этого металла в физиологических жидкостях при решении вопросов профилактики отравлений свинцом. Особенно актуальной эта задача является для работников, занятых в цветной металлургии.

Чувствительность пленок на основе PbS к содержанию в воде фосфат-ионов в диапазоне концентраций 0 1–100 мг/л составила около 27 $\frac{\Delta U}{pX}$, что может быть использовано для их определения в открытых водоемах.

Процесс детектирования обратим' после нахождения в дистиллированной воде в течение 15–30 минут происходит восстановление исходного потенциала материала сенсора. Можно предположить, что установленная аномальная чувствительность исследованных пленок к Pb^{2+} и PO_4^{3-} связана с изменениями, возникающими на границе полупроводник–раствор, в первую очередь в составе двойного электрического слоя. Определенное значение может иметь также сродство пленки к рассматриваемым ионам, особенно в случае свинца. Однако выявление механизма происходящих электрохимических процессов на поверхности пленок требует проведения дополнительных исследований.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Потенциометрическим методом впервые определены температурные зависимости констант ионизации цианмида по первой и второй ступени в интервале температур 298–343 К. Определен тепловой эффект реакции ионизации цианмида.

2. На основе расчета ионных равновесий с использованием термодинамических констант найдены условия образования сульфидов свинца и серебра, а также примесных фаз (гидроксида свинца и цианамидов свинца и серебра) в исследуемых реакционных смесях, в том числе с учетом температурного фактора. Установлена область совместного осаждения сульфидов свинца и серебра в " $AgNO_3 - Pb(CH_3COO)_2 - CS(NH_2)_2 - NH_4OH - Na_2C_2O_4$," и " $AgNO_3 - Pb(CH_3COO)_2 - CS(NH_2)_2 - NaOH$ " системах перспективная для образования твердого раствора $Ag_xPb_{1-x}S$.

3. По результатам исследований кинетики химического осаждения сульфидов серебра и свинца в зависимости от условий процесса определены частные порядки реакции по компонентам реакционной смеси. Рассчитаны константы скорости и энергии активации процессов осаждения Ag_2S , PbS . Составлены формально-кинетические уравнения скоростей осаждения Ag_2S , PbS , учитывающие роль компонентов реакционной смеси на скорость процесса в пределах установленных концентрационных интервалов. Предложено уравнение, позволяющее расчетным путем прогнозировать состав твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$.

4. С использованием рентгеновского, элементного анализа, КР–спектроскопии показано, что при совместном гидрохимическом осаждении сульфидов свинца и серебра образуются пленки, содержащие в своем составе пересыщенные твердые растворы $Ag_xPb_{1-x}S$ ($0 < x \leq 0.18$). Исследованы их фазовый состав, структура, морфология и температурная проводимость.

5. Выявлено влияние добавок в реакционную смесь иодистого аммония на морфологию и уровень фоточувствительности синтезируемых пленок на основе PbS . Установлена чувствительность пленок на основе сульфида свинца и твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$, выражающаяся в изменении их омического сопротивления, к NO_x и CO .

6. Определены концентрационные и температурные зависимости чувствительности пленок и исследованы релаксационные их свойства.

Полученные слои PbS и $Ag_xPb_{1-x}S$ могут быть использованы для создания химических сенсоров для экспресс-обнаружения в воздухе микроконцентраций оксидов азота и угарного газа.

7 Получены предварительные экспериментальные результаты, показавшие перспективность полученных пленок для изготовления на их основе ионоселективных электродов для определения в физиологическом растворе ионов Pb^{2+} и анализа экологически значимых концентраций PO_4^{3-} в воде.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Markov V.F., Maskaeva L.N., Vinogradova T.V. *Fine-membraneous diminutive electrodes for pH-meters* // Fifth international symposium Clean water of Russia – 99 abstracts. Yekaterinburg 1999. P. 210.

2 Виноградова Т.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Поверхностно-чувствительные пленочные элементы-датчики нового поколения для экологического мониторинга // Тезисы докладов Всероссийского молодежного симпозиума "Безопасность биосферы-99". Екатеринбург 1999 С 203

3 Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Березюк В.Г., Виноградова Т.В., Морозова И.М., Степановских Е.И. Миниатюрные пленочные поверхностно-чувствительные датчики-перспективный путь контроля окружающей среды // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием "Проблемы экологии и охраны окружающей среды". Екатеринбург 2000 С 157–158.

4. Скорняков Л.Г., Маслаков А.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Виноградова Т.В. Некоторые оптические свойства мелкодисперсных порошков сульфида свинца в ближней инфракрасной области // Сборник "Проблемы спектроскопии и спектрометрии". Екатеринбург 2000. С. 48–50.

5. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Виноградова Т.В., Степановских Е.И. Пленочные сенсорные элементы для экологического контроля водных сред // Тезисы докладов Международного экологического конгресса "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности". С –Петербург 2000 С 187

6. Виноградова Т.В., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Температурная зависимость константы гидролитического разложения тиомочевины // Сборник "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". Томск 2000 С. 183–185.

7. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Виноградова Т.В. Совместное осаждение PbS и Ag_2S из водных сред // Тезисы докладов Всероссийской научно – технической конференции по технологии неорганических веществ Казань–Менделеевск. 2001. С. 189–190.

8. Виноградова Т.В., Березюк В.Г., Степановских Е.И. Химический синтез из водных сред твердых растворов на основе PbS и Ag_2S // Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" Саратов 2001 С 13.

9 Виноградова Т.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Температурная зависимость констант ионизации цианамида // Тезисы докладов семинара СО

РАН - УрО РАН "Термодинамика и неорганические материалы" Новосибирск. 2001 С 16

10. Морозова И.М., Виноградова Т.В., Марков В.Ф. Определение содержания оксидов азота в выбросах тепловых станций сенсором на основе сульфида ртути // Тезисы докладов 12 международной выставки - конференции "Уралэкология Техноген 2002" Екатеринбург 2002 С 98–99.

11. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Виноградова Т.В., Березюк В.Г. Температурная зависимость констант ионизации цианамидов и ее влияние на область образования халькогенидов металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 84–86

12. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Виноградова Т.В., Ремпель А.А., Гусев А.И. Гидрохимический синтез и свойства пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2003. № 9. С. 35–42.

Откопировано ООО "Таймер КЦ"
Екатеринбург, ул. Луначарского, 136
тел.: (343) 350-39-03, 355-93-63

11824

РНБ Русский фонд

2006-4

7361