

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧНИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
“Акад. Йордан Малиновски”

**ПОЛУЧАВАНЕ НА ЙОН СЕЛЕКТИВНИ МЕМБРАНИ ЧРЕЗ ФОТОДОТИРАНЕ НА
ВАКУУМНО ИЗПАРЕНИ СЛОЕВЕ ОТ ХАЛКОГЕНИДНИ СЪКЛА**

АВТОРЕФЕРАТ

за получаване на образователна и научна степен „Доктор”
по 4.2. „Химични науки”, Специалност „Физикохимия” Код 01.05.05

Рени Любомирова Томова

консултант: Доц. д-р Румяна Стойчева - Топалова

Научно жури:

Доц. д-р Юлита Дикова – ИОМТ БАН

Проф. дхн Никола Малиновски- ИОМТ БАН

Проф. д-р Константин Петров - ИЕС БАН.

Доц. д-р Елефтерия Лефтерова - ИЕС БАН.

Проф. дхн Дориана Малиновска - ЦЛ СЕНЕИ БАН

София, 2012

Дисертационният труд е с обем 101 страници и съдържа 47 фигури и 8 таблици. Цитирани са 196 литературни източници.

Дисертационният труд е обсъден на редовно заседание на Колоквиума на Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан

Малиновски” състояло се на 09. 10. 2012 г., на което е взето решение за откриване на процедура по защита.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 07.12.2012 г. от 10 часа в залата на Института по оптични материали и технологии на заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на ИОМТ-БАН (ул. Акад. Георги Бончев, бл. 109).

УВОД

Химичните сензори са удобен аналитичен инструмент за рутинни научни и практически химични анализи. Усилената работа в областта на сензорите, в последните години, доведе до усъвършенстване на теоретичното обяснение на техните функции, възприемането на нови методологични подходи при създаването им и разширяване на тяхното приложение. Сензорите са атрактивни поради приемливата си цена, компактен вид и възможността да бъдат използвани при различни условия (включително и при непрекъснат режим на работа) както на терен, така и в лабораторията. Сензорите намират приложение в различни отрасли на индустрията, медицината, селското стопанство, екологията и т.н. В последните години с особено бързи темпове се развива разработването на сензори, съвместими с модерните производствени технологии в микроелектрониката (полеви транзистори – FETs (Field Effect Transistors)) и с новооткритите физични (пиезоелектрични, акустични и т.н.), и биологични (bioFETs, gasFETs, immunoFETs) принципи.

Сензорът е първично устройство, което реагира на специфичните свойства на околната среда и прави възможна регистрацията им, посредством отговор във вид на електричен (оптичен) сигнал.

Химичните сензори дават информация за присъствието и концентрацията на различни химични частици в разтворите. В зависимост от принципа на който работят, те могат да бъдат разделени на 4 основни групи: **Електрохимични, Оптични, Акустични и Био.**

Електрохимичните сензори регистрират възникващата на границата електрод/ разтвор потенциална разлика. Те биват: потенциометрични (Йон селективни електроди (ISE) и Йон селективни полеви транзистори (ISFET)); волта метрични; електролитни и полупроводникови газови сензори. Потенциометричните сензори имат редица предимства като: висока надеждност; бърз отговор; много добра възпроизводимост; простота на измерването и не на последно място - дълъг живот [1]. Най-голямата група измежду всички потенциометричните сензори е тази на йон селективните електроди, а най-старият и най-широко използван сензор е стъкленият pH- електрод. Йон-селективната мембрана е основният, **ключов компонент** за всички потенциометрични сензори. През последните 3 десетилетия значителен научен интерес представляват йон селективните електроди и микросензори с мембрани от халкогенидни стъкла. В началото на 70 години на миналия век Baker и Trachtenbergin [2,3], а по-късно и Vlasov и сътр., поставят началото на изследванията, посветени на синтеза и изучаването на физичните, аналитичните и електрохимичните свойства, на халкогенидните стъкла и тяхното приложение като йон селективни мембрани [4,5]. Благодарение на високата си химична устойчивост и дълго време на живот, халкогенидните стъкла са предпочитани (в сравнение с техните кристални аналози и полимерните йонофори) мембранни материали. Те са особено подходящи при разработването на химически микро

сензори съвместими със съвременните силициеви планарни технологии [9], чието изработване изисква отлагането на тънки мембранни филми. Ниската проводимост на стъклата (от 10^{-14} до 10^{-11} S/cm) не е пречка за тяхното приложение, тъй като те лесно могат да бъдат дотирани по подходящ начин.

Използването на съвременни вакуумни технологии за отлагане на тънки филми, като магнетронното разпръскване или импулсно лазерното отлагане, позволява получаването на стъкла с разнообразен състав и свойства директно върху измервателните структури (метал или изолатор($\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4$)/полупроводник (Si)). Първият метод обаче влошава електрическите параметри на метал-оксидните полупроводникови устройства, а изискванията на вторият - усложняват приготвянето на мишените за отлагане.

Една възможна алтернатива за получаването на тънки мембрани от халкогенидни стъкла е дотирането на вакуумно отложени аморфни матрици от As_2S_3 или As_2Se_3 с подходящи допанти (Ag, Cu и др.), посредством едновременното или послойното им отлагане и последващо хомогенизиране.

Основавайки се на направения литературен обзор от една страна и на натрупания в ИОМТ богат опит по отношение на процесите на: изпарение във вакуум на различни вещества (метали, оксиди, халогениди и халкогениди); охарактеризирането на изпарените слоеве (състав, морфология, микроструктура); изследването на физикохимичните им свойства, както и на разработените различни методи за дотиране на изпарени слоеве с метали или йони (изпарение от два източника, фотодотиране, йонна имплантация и т.н.) от друга, беше формулирана целта на настоящата работа:

Разработване на йон селективни мембрани, чувствителни към сребърни, медни и оловни йони, чрез подходящо фотодотиране със съответните метали на вакуумно отложени аморфни слоеве от арсенов сулфид и арсенов селенид.

За постигането на тази цел беше необходимо решаването на следните задачи:

1. Получаване на мембрани с определен състав, попадащ в известните от литературата области на стъклообразуване на системите:

- $\text{Ag}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ [$0 < x < 40$ ат.% и $\text{Ag}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ с $0 < x < 16$ ат.%];
- $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-(x+y)}$ [$0 < x < 45$ ат.% и $0 < y < 20$ ат.% при $(x+y) \leq 38-41$ ат.%];
- $\text{Pb}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$, $(\text{PbS})_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и $(\text{PbI}_2)_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ [$15 < x_{(\text{Pb}, \text{PbS})} < 50$ ат.%, $15 < x_{(\text{PbI}_2)} < 35$ ат.% и $7 < y_{\text{Ag}} < 25$ ат.%].

2. Изследване на електрохимичното поведение на получените мембрани.
3. Определяне на съставите с оптимални електрохимични характеристики.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

II.1. Изготвяне на електроди с халкогенидни мембрани

II.1.1. Вакуумно отлагане на тънки слоеве

Изследваните мембранни слоеве от халкогенидни стъкла се получаваха върху неподвижни или непрекъснато въртящи се стъклени подложки (или стандартни силициеви шайби), предварително покрити с термично изпарен хром с дебелина 0.1 μm . Слоевете от As_2S_3 (или As_2Se_3), Cu и Ag – за йоночувствителните към сребърни и медни йони мембрани и на As_2S_3 , PbS (или PbI_2), и Ag – за йоночувствителните към оловни йони мембрани, се отлагаха посредством термично изпарение (а медта и с йонна пушка) във вакуум по-висок от 10^{-3} Pa. Хромът се изпаряваше от молибденова ладия; арсеновият сулфид (или селенид) – от алуминиева ладия; среброто и медта – от танталови, а оловните съединения (PbS , PbI_2) от молибденови тигли с шапки (с отвор 1.5 mm). По време на отлагането скоростта на изпарение и дебелината на слоевете се контролираше посредством кварцов пиезокристал (MIKI - Унгария).

II.1.2. Хомогенизиране на състава на мембраните

Хомогенността на състава на мембраните се осигуряваше посредством: последващото им фотодотиране с метал-халогенна лампа (1.85 mW/cm^2), излъчваща в диапазон $350 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$, за време 45 min или 30 минутно отгряване на въздух, в сушилня при температура 180°C . Времената на експозиция бяха подбрани така, че да осигурят равномерното насищане на халкогенидната матрица с отложените върху или под нея допанти.

Процентното съотношение на елементите в халкогенидния слой (в ат. %) се определяше въз основа на предположението за хомогенност на слоевете, съгласно уравнение II.1:

$$\%X_{(\text{Cu,Ag,As}_2\text{S}_3)} = \frac{d_x}{A_x} \cdot \frac{\delta_x}{\left[\frac{5 \cdot d_{\text{As}_2\text{S}_3}}{M_{\text{As}_2\text{S}_3}} \cdot \delta_{\text{As}_2\text{S}_3} + \frac{d_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}} \cdot \delta_{\text{Cu}} + \frac{d_{\text{Ag}}}{A_{\text{Ag}}} \cdot \delta_{\text{Ag}} \right]} \cdot 100 \quad (\text{ат. \%}) \quad \text{II.1}$$

или в мол.% съгласно уравнение II.2.

$$\%X_{(PbS, Ag, As_2S_3)} = \frac{d_x}{A_x} \cdot \left[\frac{5 \cdot d_{As_2S_3}}{M_{As_2S_3}} \cdot \delta_{As_2S_3} + \frac{2 \cdot d_{PbS}}{M_{PbS}} \cdot \delta_{Cu} + \frac{d_{Ag}}{A_{Ag}} \cdot \delta_{Ag} \right] \cdot 100 \quad (\text{мол.}\%), \quad \text{II.2)}$$

където: $\delta_{As_2S_3} = 0.1 \mu$; $d_{As_2S_3} = 3.4 \text{ g/cm}^3$; $M_{As_2S_3} = 246 \text{ g/mol}$; $d_{As_2Se_3} = 4.75 \text{ g/cm}^3$; $M_{As_2Se_3} = 387 \text{ g/mol}$; $A_{Cu} = 63.4 \text{ g/at}$; $d_{Cu} = 9.0 \text{ g/cm}^3$; $A_{Ag} = 107.86 \text{ g/at}$; $d_{Ag} = 10.5 \text{ g/cm}^3$; $d_{PbS} = 7.60 \text{ g/cm}^3$; $M_{PbS} = 239.30 \text{ g/mol}$; $d_{PbI_2} = 6.16 \text{ g/cm}^3$; $M_{PbI_2} = 461.01 \text{ g/mol}$.

При изчисленията се вземаха предвид истинските дебелини на слоевете, измерени след приключване на отлагането с дебеломер Talystep. Така изчисленият състав изцяло се припокриваше ($\pm 2 \%$) с данните получени при измераване с рентгеновата микросонда.

II.2. Изследване на електрохимичното поведение на мембраните

II.2. 1. Принцип на действие. Основни характеристики

Ако даден вид йони (x) могат да проникват през границата между две фази с различни йонни активности (a_1 и a_2) (фигура I.2 а), то от двете страни на фазовата граница възниква потенциална разлика, стойността на която се описва с уравнението на Nernst за електрохимичния потенциал.

$$E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad \text{където} \quad \text{I.1)}$$

R - Универсална газова константа (8.314 J/K.mol); T – Температура (K^0); z_x – товар на йона; F – константа на Фарадей (96485.3365 C/mol).

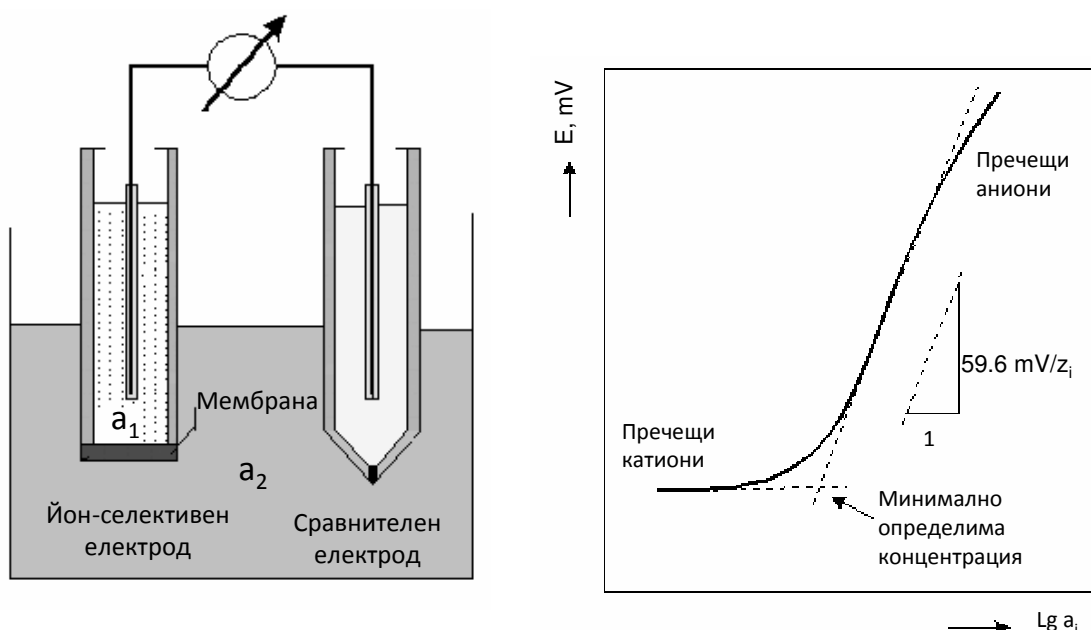
Ако активността на търсения йон в първата фаза се запази постоянна ($a_1 = \text{const.}$), а неизвестната активност на същия йон във втората фаза се означава с a_x ($a_2 = a_x$), то стойността на потенциала ще се определя от:

$$E = \frac{R \cdot T}{z_x \cdot F} \cdot \ln \frac{a_x}{a_1} = E^0 + S \cdot \log(a_x), \quad \text{където} \quad \text{I.2)}$$

E^0 е т.нар. стандартен потенциал при $a_x = 1$, а $S = 59.16/z_x [\text{mV}]$ при $298 K^0$.

На практика потенциалната разлика представлява електродвижещата сила, възникваща между един йон селективен и един сравнителен електрод, поставени в изследвания разтвор. Измерването се извършва при нулев ток, т.е. когато системата е в равновесие и количеството йони преминали от разтвора към мембраната е равно на количеството йони преминали от мембраната към разтвора.

С помощта на серия от разтвори с известни активности и една и съща йонна сила се построява „калибровъчна крива“ електроден потенциал - активност на потенциалопределящия йон. (фигура 1.2 в), линейната област на която по-нататък се използва за определяне на активността на потенциалопределящия йон в неизвестен разтвор.



Фигура 1.2. а) Принципно схема за измерване на потенциала на йон селективен електрод, в) Типична калибровъчна крива за йон селективен електрод.

Трябва да се отбележи, че линейна зависимост между измерения сигнал и концентрацията на анализа се наблюдава само при измервания в разтвори с една и съща йонна сила ($I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$), тъй като само при това условие връзката между активността на йона и концентрацията му е строго дефинирана според теорията на Debye-Hückel за електролитите. Йонната сила на електролита отчита електростатичното взаимодействие на даден йон с обкръжаващите го в разтвора противойони и оказва влияние върху активността му посредством коефициента на активност γ_i .

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i, \quad \log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot A \sqrt{I}}{1 + B \cdot \hat{a} \sqrt{I}} + C \cdot I, \quad \text{където} \quad (1.3)$$

γ_i - е коефициента на активност;

m_i - е молалната концентрация (mol/kg);

ϵ – диелектрична проницаемост на разтворителя;

$A = 1,283 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$ ($A = 0.509$ при 25°C и разтворител вода);

$B = 35,57 / (\epsilon T)^{1/2}$ ($B = 0.261$ при 25°C и разтворител вода);

C – емпиричен коефициент (за 1-1 валентни електролити при 25 °C и разтворител вода има стойности от 0 до 0.2);

$\hat{a}$ – параметър отчитащ най-малкото разстояние между йоните (обикновено 3-6 Å).

При разредени разтвори, когато йоните не взаимодействат помежду си ($m_i \rightarrow 0$), коефициентът на активност клони към 1 ($\gamma_i \rightarrow 1$), а при концентрирани – добива постоянна стойност ($\gamma_i = \text{const}$). Постоянната йонна сила на електролита се осигурява от фонов електролит, чиито йони не участват в обменния процес [10].

II.2.2. Селективност. Коефициент на селективност. Методи за определяне.

Присъстващите в разтвора йони, към които мембраната е нечувствителна, не оказват влияние върху измервания потенциал. В случай, че мембраната пропуска и друг освен потенциалопределящия йон (y), намесата му в йонообменния процес води до преобразуване на уравнение 2 в добре известното уравнение на Nikolski-Eisenman [11] (уравнение I.4):

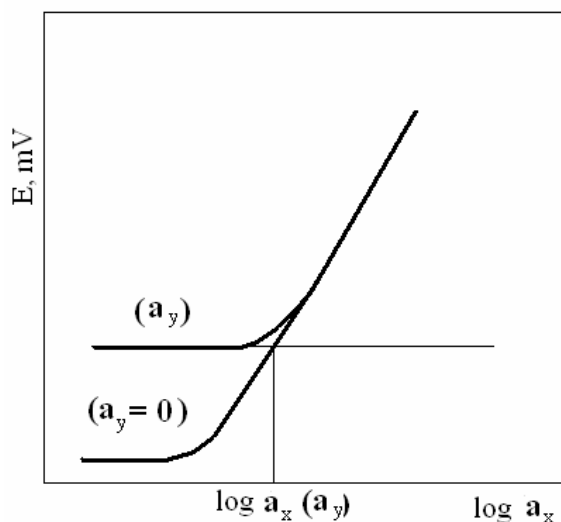
$$E = E^0 + S \cdot \log(a_x) + \frac{z_x}{z_y} \cdot \log(K_{xy} \cdot a_y), \text{ където} \quad \text{I.4)}$$

a_y и z_y са активността и товара на намесващия се в йонообменния процес страничен йон y, а K_{xy} – коефициентът на селективност на основния йон (x) в присъствието на йона y.

Селективност. Селективността е една от най-важните характеристики на ISE, тъй като тя е определяща за това дали един електрод е използваем или не в дадени условия. Международният съюз за чиста и приложна химия (IUPAC) предлага два метода за тяхното определяне: *Метод на отделния разтвор* и *Метод на фиксираната концентрация* на намесващия се йон (Fixed interference method (FIM)).

В тази работа селективните коефициенти са определени по втория метод. При него потенциалът на електрода се измерва при фиксирана активност (a_y) на пречещия йон (y) и различни активности (a_x) на основния йон (x) (фигура I.3.). Стойността на a_x (под която пречещия йон се намесва съществено в равновесието) се определя от пресечената точка на екстраполацията на линейния участък на зависимостта $E = f(\log a_{x,y=\text{const}})$ и хоризонталната част на графиката. Стойността на $K_{x,y}$ се определя по уравнение I.5.

$$K_{x,y} = \frac{a_x^{\frac{z_x}{z_y}}}{(a_y)^{z_y}} \quad \text{I.5)}$$



Фигура 1.3. Определяне на коефициента на селективност по FIM.

II.2.3. Наклон на електродната функция. Стойността на $s \left(\frac{2,3.R.T}{z_x.F} \right)$ от уравнение 1.4 се нарича наклон на електродната функция и за един идеален сензор за едно и двувалентни йони, при 298 K⁰ има стойност съответно 59.16 и 29.58 [mV]. В действителност някои от реалните сензори имат доста по-различни от теоретичните наклони, което обаче не пречи на практическото им приложение.

II.2.4. Граница на приложимост. Границата на приложимост на даден сензор се определя от най-ниската концентрация на потенциалопределящия йон, която може да бъде измерена. Според Международния съюз за чиста и приложна химия (IUPAC) тя се определя от пресечената точка на двете линейни части на калибровъчната крива (фигура 1.3.). За повечето йон селективни електроди тя е от порядъка на 10⁻⁵-10⁻⁶М и силно зависи от присъствието на пречещи йони и онечиствания в разтвора.

II.2.5. Област на линеен отговор. За повечето електроди линейната област на калибровъчната крива е в граници 10⁻¹М - 10⁻⁵М. При много високи и много ниски активности на потенциалопределящия йон обаче се наблюдават отклонения в линейността на Нернстова зависимост (фигура 1.2в.).

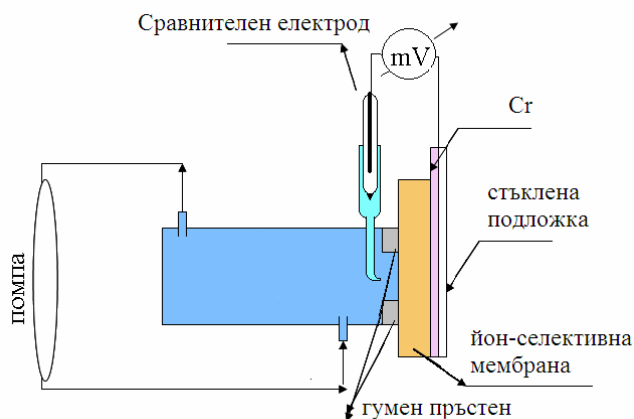
II.2.6. Време на отговор. Това е времето, за което електродът достига 90% от постоянната си стойност след едновременно прехвърляне на йон селективния и сравнителния електрод от разтвор с една в разтвор с друга концентрация на потенциалопределящия йон. То зависи от вида на електрода, присъствието на чужди йони, разликата в концентрациите и посоката на промяната им (от по-ниска към по-висока концентрация или обратно). Обикновено времето на отговор е в рамките на няколко минути.

II.2. 2. Опитна постановка

Електрохимичното поведение на така получените електроди се изследваше в стандартна електролизна клетка с обем 20 ml по електрохимичната схема:



Измерванията се извършваха потенциостатично, при непрекъснато разбъркване, осъществявано посредством перисталтична помпа, със скорост (500 ml/min). Потенциалът се измерваше спрямо стандартен сребърнохлориден електрод Metrom ($E^0=0.2224 \text{ V}$) и се регистрираше с високоомен, записващ милivolтметър SERVOGOR RE 541 (фигура II.1)



Фигура II.1. Схема на електрохимичната измервателна постановка

Използваните тествачи разтвори се приготвяха непосредствено преди измерването чрез разреждане на стандартни едномоларни разтвори на AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ с фонов електролит (HNO_3 , KNO_3 или Na_2SO_4), осигуряващ постоянна йонна сила ($I_{\text{HNO}_3}=0.3$ и $I_{\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{KNO}_3)}=0.2$) и pH на разтвора.

II.3. Методи за изследване на веществото с електронен сноп

II.3.1. Рентгенов микроанализ

Съставът на изходните вещества и на отлаганите филми се определяше чрез сканиращ електронен микроскоп (Jeol Superprobe 733, Japan), оборудван с рентгенов микроанализатор. В зависимост от условията на конкретното измерване, статистическата грешка се движеше в граници 0.5 – 5 at.%. Този метод не е структурно чувствителен и информация се получава от сравнително голям обем от слоя и подложката под него (дълбочината на проникване на рентгеновото лъчение е около 3 μm). За избягване на грешки, свързани със

състава на подложката, анализираниите слоеве се отлагаха върху подложки от силиций.

II.3.2. Оже-електронна спектроскопия

Оже-анализът (Auger Electron Spectroscopy - AES) се извършваше с Оже-микросонда „ASC 2000” на Riber и йонна пушка CI 40. Отстраняването на вече анализираниите слоеве се реализираше посредством йонно ецване с Ar йони с енергия 3 keV, под ъгъл 70^0 , при налягане в камерата 2×10^{-10} Torr. Големината на петното, оставено от електронния лъч върху образеца, представляваше елипса с големина на осите 4 на 1 mm. Силата на тока, протичащ във веригата на мишената (I_{target}), беше 30×10^{-3} μ A. Спектрите се семаха в диапазона 0 - 1300 eV, като за присъствието на отделните елементи се съдеше по наличието на електронни енергийни пикове при 94, 152, 272, 510, 529, 920 и 1228 eV и дублета 351-356 eV, съответно за Pb, S, C, O, Cr, Cu, As и Ag. При обработката на данните се използваше разработена специално за случая полуколичествена методика, основана на метода на чистите стандарти [34,44]. Процентното съдържание на елементите (x_i) се изчисляваше по формулата:
$$x_i = \frac{I_i}{S_i} \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{S_j},$$
 където: I_i – е интензитетът на AES сигнала за съответния елемент а S_i - чувствителността, с която той се определя по отношение на Ag, за което $S_i = 1$.

II.3.3. Сканираща електронна микроскопия в режим на изображение на вторични електрони

Повърхностната морфология на слоевете беше изследвана със сканиращ електронен микроскоп Philips SEM 515, в режим на изображение на вторични електрони, при ускоряващи напрежения до 30 kV.

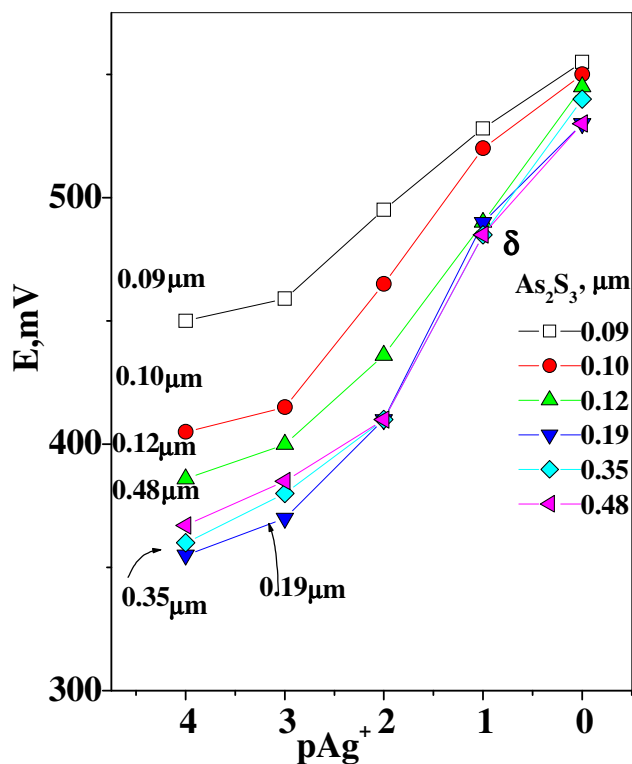
III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

III.1. Чувствителни към сребърни йони халкогенидни мембрани

Халкогенидните стъкла, съдържащи 8 - 12 ат.% сребро, имат висока електропроводност [12-15] и химична стабилност [15], което ги прави много подходящи мембрани за йон селективни електроди [16-20]. В литературата съществуват редица сведения за склонността на халкогенидите (и в частност арсеновия сулфид) да проявяват чувствителност към металните йони, в разтворите на които са потопени [21,22].

III.1.1. Електрохимично поведение на изпарени слоеве от арсенов сулфид в разтвор на сребърни йони

На фигура III.1 е показано влиянието на концентрацията на присъстващите в разтвора сребърни йони върху стойността на измерения електроден потенциал на не експонирани електроди стъкло/Cr/As₂S₃, в зависимост от дебелина на сулфидния слой ($\delta_{As_2S_3}$).



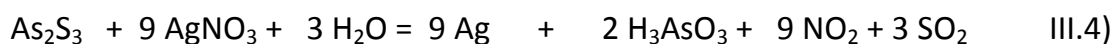
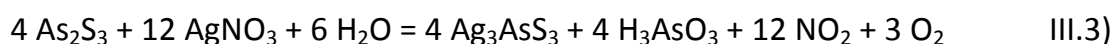
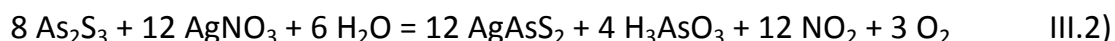
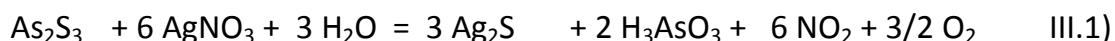
Фигура III.1. Влияние на концентрацията на присъстващите в разтвор сребърни йони ($pAg^+ = -\lg C_{Ag^+}$) върху стойността на измерения електроден потенциал (E) на не експонирани електроди Cr/As₂S₃ с различна дебелина на слоя ($\delta_{As_2S_3}$) (по време на първото калибриране)

Вижда се, че всички електроди проявяват значителна чувствителност към Ag^+ , в концентрационни граници $1 \cdot 10^{-3}$ - 1M, с наклон на Нернстовата зависимост 40-56 mV/pAg. Първоначално нарастването на дебелина на слоя от As₂S₃ от 0.09

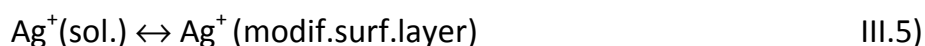
до 0.2 μm води до съществено изместване на потенциала на електрода в отрицателна посока, а след 0.2 μm на практиката престава да се променя. Резултатите получени при $\delta_{\text{As}_2\text{S}_3} = 0.2 \mu\text{m}$ са в добро съответствие с тези, намерени от Morf за електроди с мембрани от кристален Ag_2S и от Legin и сътр. за модифицирани в разтвор на AgNO_3 , центрофужно нанесени, тънки филми от арсенов сулфид и селенид [23]. Те обаче имат един основен недостатък – потенциалът на електрода съществено се променя в хода на измерването (фигура III.2).

Проявената от електродите с мембрани от As_2S_3 чувствителност към Ag^+ би могла да се дължи на:

1) - протичането на повърхността на халкогенида на обменна (реакции III.1-III.3) или окислително-редукционна реакция (реакция III.4) между него и намиращите се в разтвора метални йони, водеща до получаването на сребърен сулфид, Smithite (AgAsS_2), Proustite (Ag_3AsS_3) или сребро (което при осветяване, дифундирайки във вътрешността на As_2S_3 дава същите съединения):



или 2) - на директния обмен на токоносители (йони или електрони) (реакция III.5) между образуващия се при потапянето на халкогенида в разтвора „модифициран повърхностен слой” (МПС) (Modified surface layers (MSF)) и самия разтвор (според Vlasov и сътр. [16] т.1.4.3. от дисертацията).

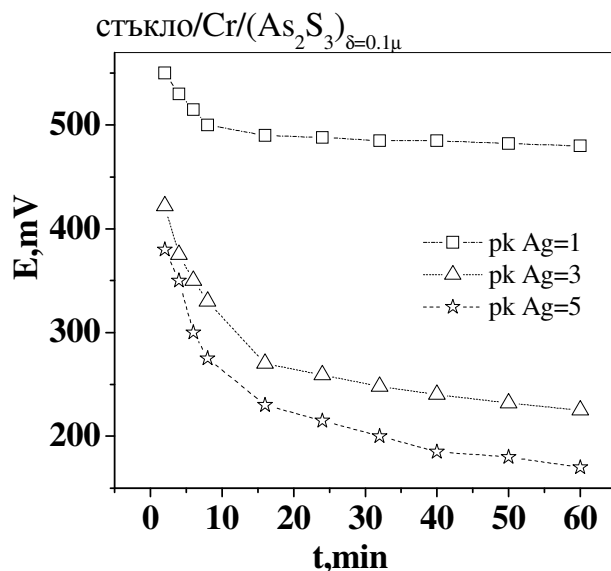


И в единия, и в другия случай на границата мембрана/разтвор възниква потенциална разлика, стойността на която се описва с уравнението на Nernst за електрохимичния потенциал.

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+(\text{sol})}}{a_{\text{Ag}^+(\text{membr})}} = 0.058 \cdot \lg \frac{a_{\text{Ag}^+(\text{sol})}}{a_{\text{Ag}^+(\text{membr})}} \quad \text{III.6)}$$

Тази разлика изцяло зависи от активностите на сребърните йони в разтвора и в мембраната. Активността на йоните в разтвора е пропорционална на неговата концентрация и равна на константа при достатъчно голям по обем разтвор с постоянна йонна сила. Тъй като концентрацията на среброто в мембраната непрекъснато се променя в хода на измерването (поради протичането на изброените по-горе процеси), стойността на измерения потенциал също

непрекъснато се променя, достигайки своята равновесна стойност след достатъчно голям интервал от време. Тази стойност отговаря на възможно най-високата концентрация на сребро, с която мембраната може да бъде наситена при дадените условия (концентрация на електролита, дебелина на слоя As_2S_3 , температура, количеството погълната светлина по време на измерването).

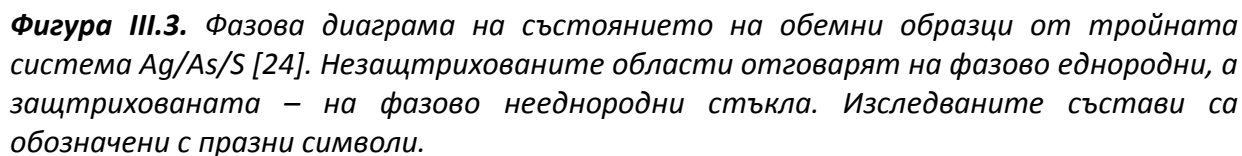


Фигура III.2. Изменение на потенциала на не експониран електрод Cr/ As_2S_3 , с дебелина на сулфидния слой 0.1 μm , в хода на измерването за 3 различни концентрации на електролита

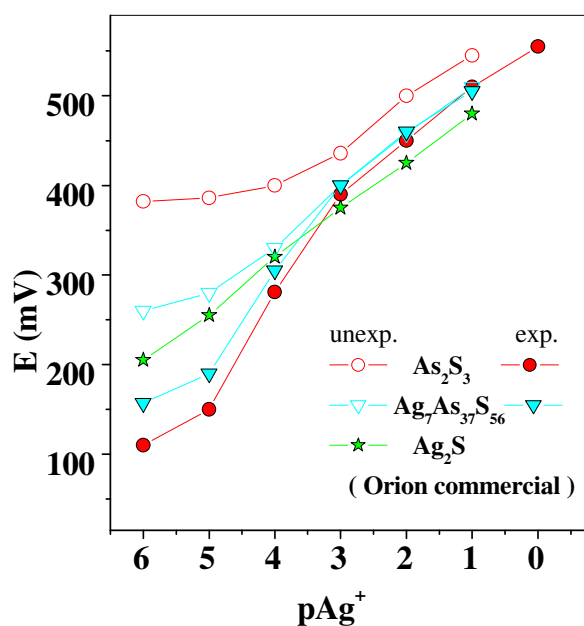
На фигура III.2 е проследено изменението на потенциала на не експониран електрод Cr/ As_2S_3 , с дебелина на сулфидния слой 0.1 μm , в хода на измерването при 3 различни концентрации на електролита. Вижда се, че при висока концентрация на електролита времето, необходимо за достигане на стационарен потенциал, е около 10 минути, при разлика между началната и крайната стойност на потенциала (ΔE) около 50 mV, докато при ниски концентрации- и времето, и ΔE нарастват значително.

III.1.2. Електрохимично поведение на фотодотирани със сребро слоеве от арсенов сулфид

Всички изследвания бяха проведени със слоеве от As_2S_3 с дебелина 0.1 μm , под или над които беше изпарено сребро с дебелина от 0 до 0.06 μm . Дебелините на слоевете бяха подбрани така, че след хомогенизирането им процентното съдържание на среброто в тях да попада в границите му на разтворимост (от 0 до 40 ат.% Ag) в As_2S_3 . На фигура III.3, представляваща фазовата диаграма на състоянието на тройната система Ag-As-S за синтезирани от чистите вещества обемни стъкла (заимствана от Казакова [24]), реализираните от нас състави са представени с празни символи. Предложеният от нас метод за фотодотиране със сребро позволява получаването само на състави по линията Ag - As_2S_3 .

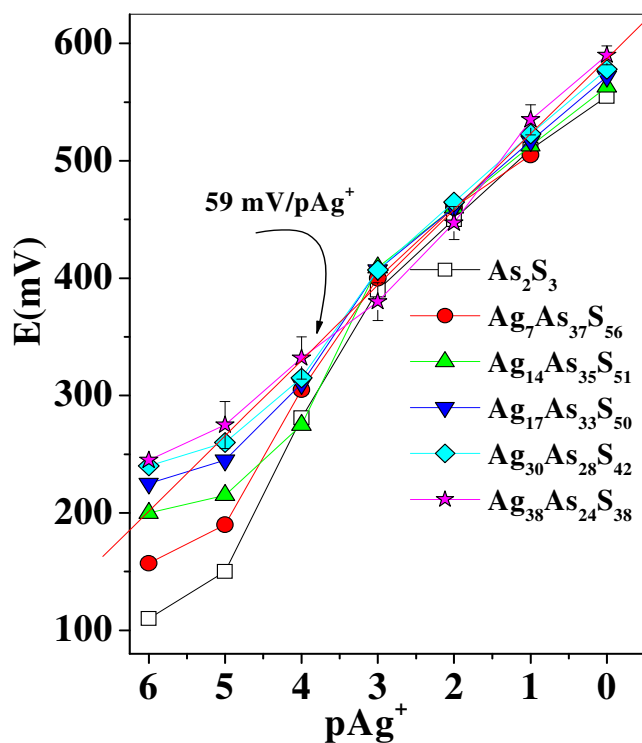


Вижда се, че *преди експониране* електродът с мембрана от $\text{Ag}_7\text{As}_{37}\text{S}_{56}$ има поведение близко до това на сребърно сулфидния електрод, а *след експониране* - до това на електрода с мембрана от експониран арсенов сулфид. Т.е. още по време на изпарението на среброто, част от него е реагирала с арсеновия сулфид и повърхността на мембраната е покрита с известно количество Ag_2S , което прави електродните характеристики на не експонираната мембрана близки до тези на сребърно сулфидния електрод. По време на експониране, среброто от Ag_2S изцяло се разтваря в мембраната по някой от механизмите разгледани в т. 1.3.5.2.4 от дисертацията. Ако концентрацията на фото разтвореното в мембраната сребро е по-ниска от максимално допустимите 40 ат.%, по време на измерване мембраната ще продължи да се донасяща със сребро от разтвора и колкото по-ниско е съдържанието ѝ на сребро, толкова повече характеристиките на електрод с такава мембрана ще се доближават до тези на електрод с мембрана от експониран As_2S_3 .



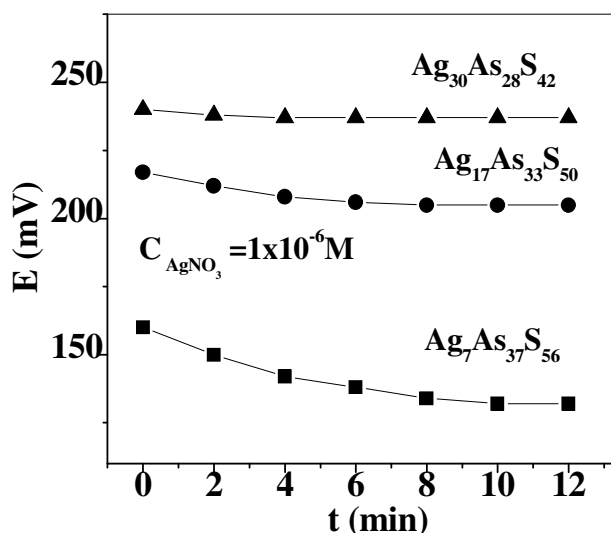
Фигура III.4. Влияние на концентрацията на присъстващите в разтвора Ag^+ върху стойността на измерения при първо калибриране електроден потенциал на не експонирани и експонирани електроди $\text{Cr}/\text{As}_2\text{S}_3$ и $\text{Cr}/\text{Ag}_7\text{As}_{37}\text{S}_{56}$. За сравнение е представен и потенциалът на търговски сребърно сулфиден електрод „Orion“.

Изследването на влиянието на промяната на концентрацията на съдържащото се в мембраните сребро върху потенциала на експонирани електроди изцяло потвърждава направените по-горе разсъждения (фигура III.5).



Фигура III.5. Влияние на концентрацията на присъстващите в разтвора Ag^+ върху стойността на измерения потенциал на експонирани електроди $\text{Cr}/\text{Ag}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ с мембрани с различен състав

Нарастването на концентрацията на сребро в мембраните водеше до: изместване на потенциала в положителна посока; редуциране и пълно изчезване (при концентрации на Ag по-високи от 17 ат.%) на наблюдавания при ниски концентрации на електролита супер Нейстов наклон; както и до значително намаляване на времето за достигане на равновесие (от 10 минути при мембрани с 7 ат.% Ag на 2 минути при такива с 30 ат.% Ag) (фигура III.6).



Фигура III.6. Изменение на потенциала в хода на измерването в 10^{-6} M разтвор на AgNO_3 на експонирани електроди $\text{Cr/Ag}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ с мембрани с различен състав.

III.1.2.1. Селективност на фотодотирани със сребро мембрани от арсенов сулфид в присъствие на чужди йони

В таблица III.1 са представени коефициентите на селективност $K_{\text{Ag,Me}^{+z}} = \frac{a_{\text{Ag}^+}}{(a_{\text{Me}^{+z}})^{\frac{1}{+z}}}$, получени по метода на фиксираната концентрация ($C_{\text{Me}^{+z}} = 0.1 \text{ M}$),

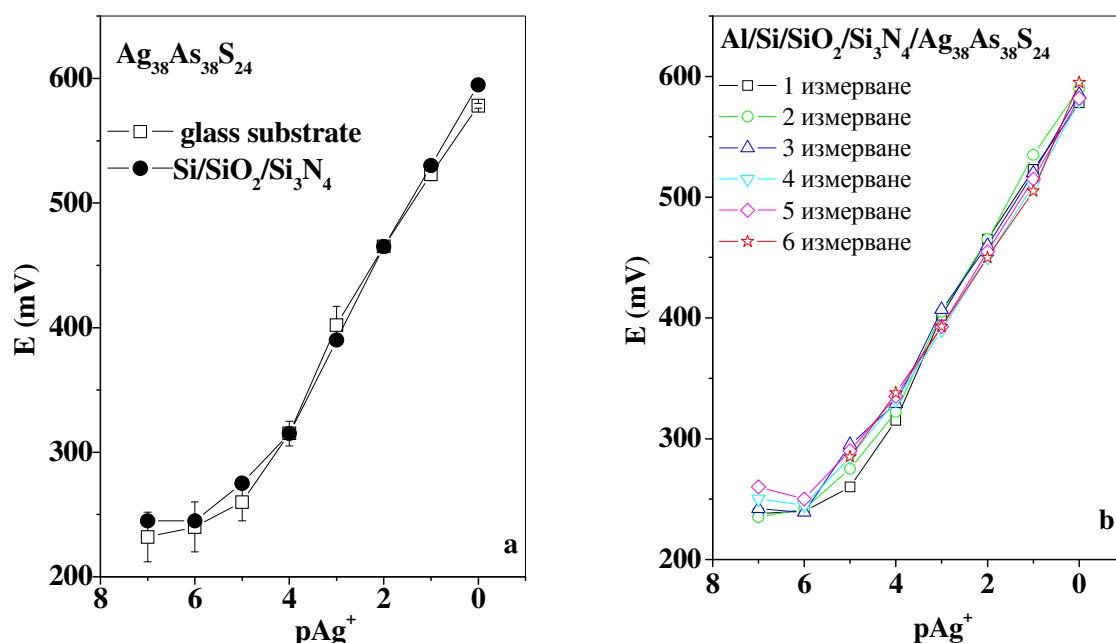
за електроди с мембрани от $\text{Ag}_{30}\text{As}_{28}\text{S}_{42}$ и $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$. За сравнение са представени и данни за Ag_2S електрод и сензор с мембрана от обемно стъкло Ag-As-Se-Te ($\delta_{\text{membr.}} = 1-3 \text{ mm}$), публикувани от Vlasov и сътр. [25], и за сензор с електрохимично отложена мембрана от Ag-Se-Te ($\delta_{\text{membr.}} = 1-1.6 \text{ }\mu\text{m}$) - от Neshkova и Pancheva [26].

Вижда се, че и двете мембрани притежават сравнително висока селективност в присъствие на Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} и Pb^{2+} и добра в присъствие на Cu^{2+} , като чувствителността на мембраната съдържаща 38 ат. % Ag е значително по-добра. В сравнение с мембраните цитирани в [25] и [26] обаче, тя има около 1-2 порядъка по-ниска селективност. Този факт най-вероятно е свързан със значително по-малката ѝ дебелина, различен състав и аморфен характер (отличаващ се с по-високата концентрация на структурни дефекти, повишаващи реакционната ѝ способност).

Таблица III.1

$\text{Ag}_{30}\text{As}_{28}\text{S}_{42}$			$\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$		Ag_2S	Ag-As-Se-Te	Ag-Se-Te
Чужд йон	Пречи при $C_{\text{Ag}^+} \leq [\text{M}]$	$\lg K_{\text{Ag}^+, \text{Me}^{+z}}$	Пречи при $C_{\text{Ag}^+} \leq [\text{M}]$	$\lg K_{\text{Ag}^+, \text{Me}^{+z}}$	$\lg K_{\text{Ag}^+, \text{Me}^{+z}}$ [25]	$\lg K_{\text{Ag}^+, \text{Me}^{+z}}$ [25]	$\lg K_{\text{Ag}^+, \text{Me}^{+z}}$ [26]
Na^+	$8,3 \times 10^{-4}$	-2.58	6×10^{-5}	-3.24	-6.22	-5.00	
Pb^{+2}	7×10^{-4}	-2.64	$2,8 \times 10^{-4}$	-3.05	-5.20	-5.72	-4.6
Zn^{+2}	$3,7 \times 10^{-5}$	-3.93	$1,9 \times 10^{-5}$	-4.22			-5.2
Fe^{+3}	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	-2.67	$2,2 \times 10^{-4}$	-3.32	-4.20	-4.52	
Cu^{+2}	$6,7 \times 10^{-4}$	-1.67	$1,5 \times 10^{-5}$	-2.30	-4.09	-5.55	-5.2

Освен висока селективност, за да намери приложение при производството и на други, различни от микро йон селективните, типове сензори (EIS (Electrolyte–insulator–semiconductor), LAPS (light-addressable potentiometric sensor) и ISFET) една мембрана трябва да запазва свойствата си и при нанасянето ѝ върху силициеви полупроводникови структури.

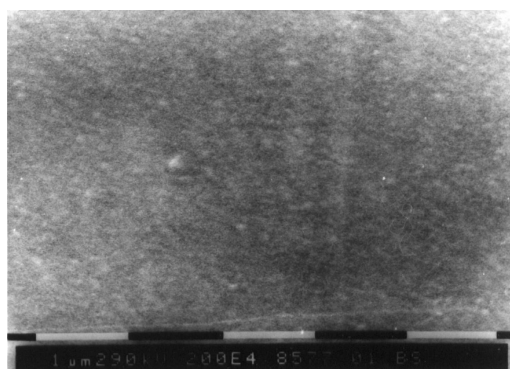


Фигура III.7. Влияние на концентрацията на присъстващите в разтвора Ag^+ върху стойността на измерения потенциал на сензори с мембрани от експониран $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$, а) отложени върху стъклена подложка и полупроводникова структура по време на първото калибриране; б) върху полупроводникова структура по време на няколко поредни калибрания

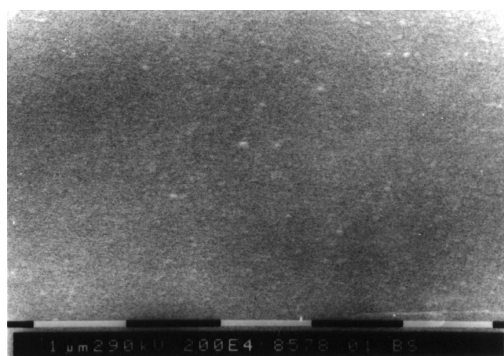
На фигура III.7 (a) са сравнени резултатите, получени по време на първото калибриране, за два сензора с мембрани от експониран $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$, отложени върху стъклена подложка и стандартна силициева шайба, а на фигура III.7 (b) – на мембраната, отложена върху полупроводниковата структура, при няколко последователни калибрвания. Беше установено, че показанията на двата сензора се припокриват в рамките на точността на изследването ($\pm 2\%$), а възпроизводимостта след шестото калибриране е достатъчно добра ($\pm 10 \text{ mV}$), което прави замяната на подложката напълно възможно

III.1.3. Повърхностна морфология и AES анализ

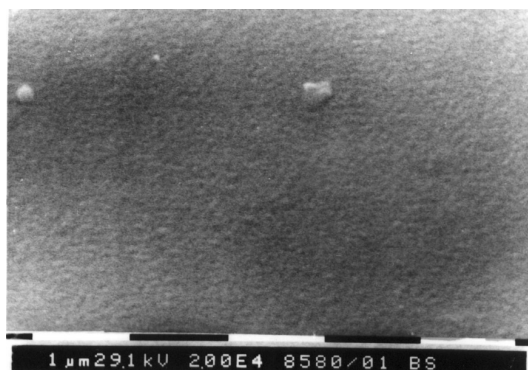
На фигура III.8 са представени SEM изображения на повърхността на изпарени върху силициева подложка мембрани със състав $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$ след: 45 минутно отгряване (III.8 (a)); експониране с живачна лампа (1.85 mW/cm^2 , $350 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$) (III.8 (b)) и след едноседмично непрекъснато електрохимично третиране в разтвори на AgNO_3 с различна концентрация (III.8 (c)). Вижда се, че повърхностите на отгрятата и осветената мембрана са аморфни, хомогенни и без дефекти и остават такава дори и след продължителното ѝ електрохимично третиране.



(a)



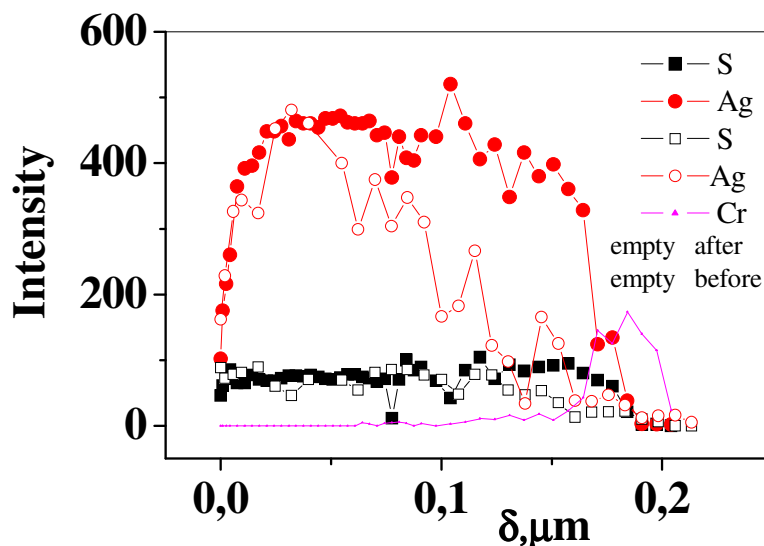
(b)



(c)

Фигура III.8. SEM изображения на повърхността на послойно изпарена ($\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}$) мембрана $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$: (a) след отгряване; (b) след експониране с живачна лампа; (c) след електрохимично третиране

Резултатите от AES анализа показват, че преди електрохимично третиране среброто е равномерно разпределено в халкогенидната матрица (фигура III.9.). След третирането - съдържанието му в дълбочина намалява, но концентрацията на повърхността на мембраната се запазва. Последното обяснява и възпроизводимото електрохимично поведение на сензорите с такава мембрана.



Фигура III.9. Разпределение на среброто в дълбочина в мембрана $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$, отложена върху покрита с хром стандартна силициева шайба, преди (пълтни) и след (празни символи) електрохимично третиране.

III.2. Чувствителни към медни йони халкогенидни мембрани

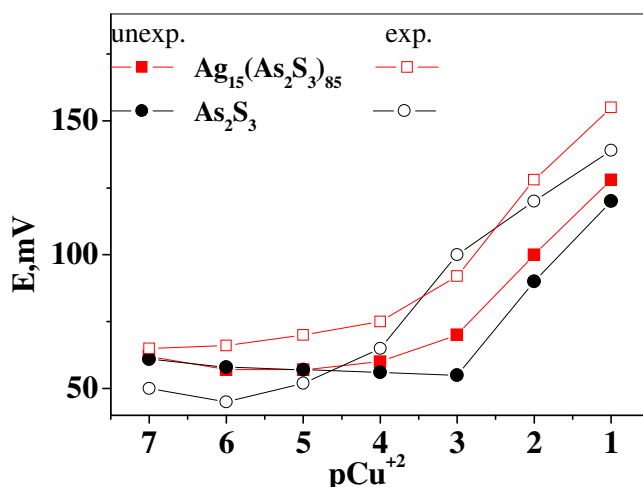
Изследвани бяха мембранни слоеве от халкогенидни стъкла получени посредством последователни изпарения на As_2S_3 (или As_2Se_3), Cu, и Ag в различна последователност върху покрити с хром подложки от стъкло или силиций, съгласно процедурата описана в т. II.1.1. Дебелините, последователността на изпарение и реализираните състави ($\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3$ или $\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-(x+y)}$ [$0 < x < 45$ ат.% и $0 < y < 20$ ат.% при $(x+y) \leq 38-41$ ат.%]), определени с рентгенов микроанализ, са представени в таблици III.2 и III.3 от дисертацията. След отлагането им, мембраните се хомогенизираха чрез облъчване с метал-халогенна лампа съгласно т. II.1.2.

III.2.1. Изследване на електрохимичното поведение в разтвор на Cu^{+2} на мембрани от

III.2.1.1. Чист и фотодотиран със сребро арсенов сулфид

На фигура III.10 са представени стойностите на потенциалите на не експонирани и експонирани електроди от As_2S_3 , без и с последващо изпарен

върху тях слой Ag, измерени по време на първото им калибриране в среда на CuSO_4 .



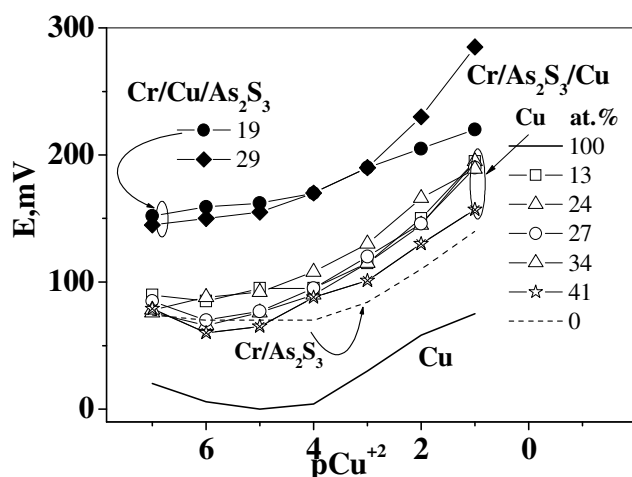
Фигура III.10. Влияние на промяната на концентрацията на Cu^{+2} върху стойностите на потенциалите на не експонирани и експонирани електроди от As_2S_3 и такива с последващо изпарен върху тях слой Ag, измерени по време на първото им калибриране в разтвори на CuSO_4 .

Вижда се, че всички електроди са чувствителни към Cu^{+2} , но тези с експонирани мембрани я проявяват в около с 2 порядъка по-широк концентрационен интервал. Harshavardhan и сътр. изследвайки, посредством Диференциално сканираща калориметрия (DSC), фотодифузията на химично отложена върху As_2S_3 мед от разтвор на CuSO_4 доказват, че след осветяване халкогенида съдържа Cu_2S [27]. Т.е потенциалът на електрод с мембрана от As_2S_3 би трябвало да се определя от равновесието $\text{Cu}^{+2} \leftrightarrow \text{Cu}^+$, а наклонът на Нернстовата зависимост - да отговаря на един обменен електрон (58 mV/pCu). В нашия случай наклонът е около 2 пъти по-малък (~30 mV/pCu), така че чувствителността на не дотирания и фотодотирания със сребро As_2S_3 може да бъде обяснена само с протичането на йонообменна реакция между образувалия се на повърхността модифициран повърхностен слой и Cu^{+2} в разтвора.

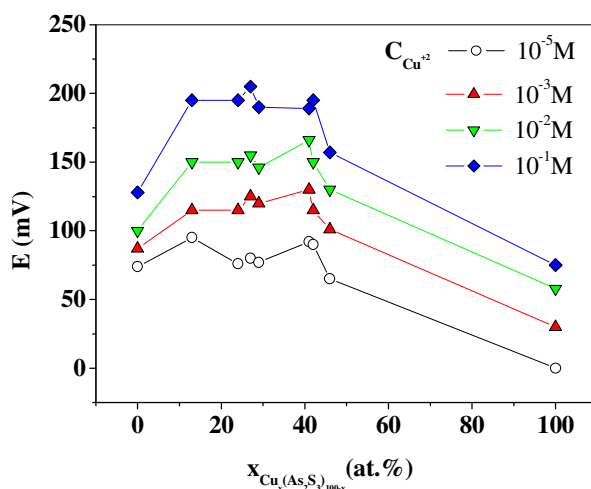
III.2.1.2. Дотиран с мед арсенов сулфид

На фигура III.11 са представени зависимостите потенциал на електрода-концентрация на присъстващите в разтвора Cu^{+2} , за електроди с мембрани с различно съдържание на фотодотирана мед. За сравнение е дадена и същата зависимост за меден електрод (I-род). Беше установено, че дотираните халкогенидни стъкла имат с два порядъка по-широк интервал на чувствителност, в сравнение с тази на медния електрод (в кисела среда медта лесно се разтваря, при което концентрацията на Cu^{+2} в близост до електрода се променя непрекъснато). Наред с това измерените стойности на потенциалите на електродите с изпарени в последователност Cr/Cu/ As_2S_3 мембрани са значително

по-високи от тези за електродите с мембрани изпарени в обратната последователност (Cr/As₂S₃/Cu). Този факт доказва, че независимо от еднакия им състав, мембраните получени в различен ред на изпарение имат различен химичен (може би и фазов) състав на повърхността (в първия случай на повърхността има излишък на мед, а във втория - излишък на As₂S₃).



Фигура III.11. Влияние на промяната на концентрацията на Cu⁺² върху стойностите на измерените (при първо калибриране) потенциали на дотирани с мед мембрани от As₂S₃, получени след експониране на изпарени в различна последователност слоеве Cu и As₂S₃.

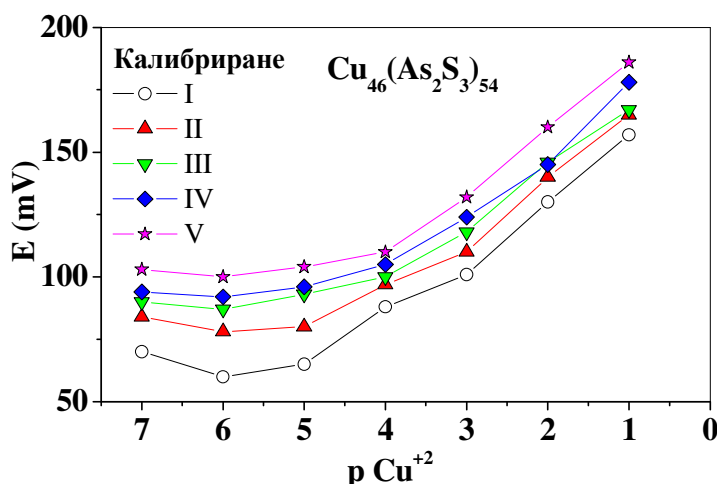


Фигура III.12. Влияние на промяната на концентрацията на медта (% Cu), съдържаща се във фотодотирани, изпарени в последователност Cr/As₂S₃/Cu, върху стойностите на потенциалите, измерени при различни концентрации на Cu⁺²

Както от фигура III.12, отразяваща влиянието на концентрацията на съдържащата се в мембраната мед върху стойността на потенциала, така и от фигура III.13, показваща влиянието на поредността на калибриранията, се вижда че халкогенидните стъкла (получени при една и съща последователност на

изпарение) имат близки стойности на потенциалите за доста широк интервал от концентрации (10-40 %) на дотиращата мед.

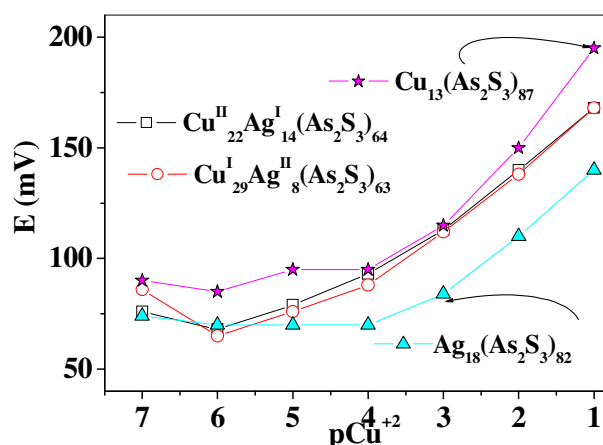
За съжаление потенциалите са неравновесни и невъзпроизводими. Всяка следваща калибрираща крива започва от все по-висока стойност на потенциала и има все по-широк участък на нечувствителност, което прави използването на такива мембрани неприложимо.



Фигура III.13. Влияние на поредността на калибриранията върху стойностите на потенциалите на електрод с мембрана $\text{Cu}_{46}(\text{As}_2\text{S}_3)_{54}$ (в последователност $\text{Cr}/\text{As}_2\text{S}_3/\text{Cu}$)

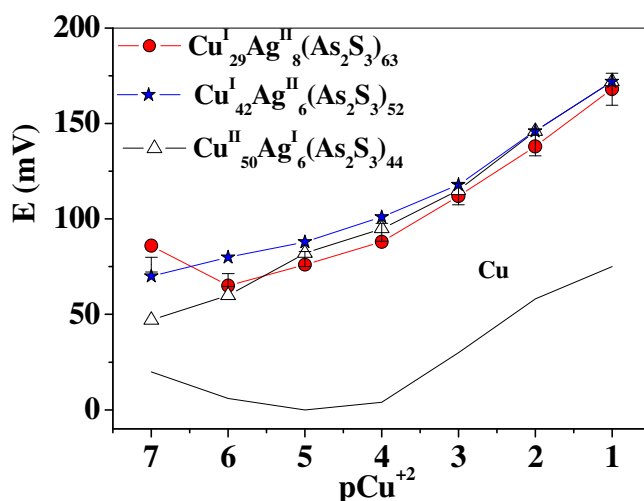
III.2.2.3. Едновременно фотодотиран с мед и сребро арсенов сулфид

Едновременното дотиране с мед и сребро значително подобрява характеристиките на халкогенидните слоеве: последователността в изпарението на слоевете не оказва почти никакво влияние върху свойствата на мембраната (фигура III.14), интервалът на чувствителност се разширява до 10^{-5} M, значително се увеличава възпроизводимостта на измерванията.

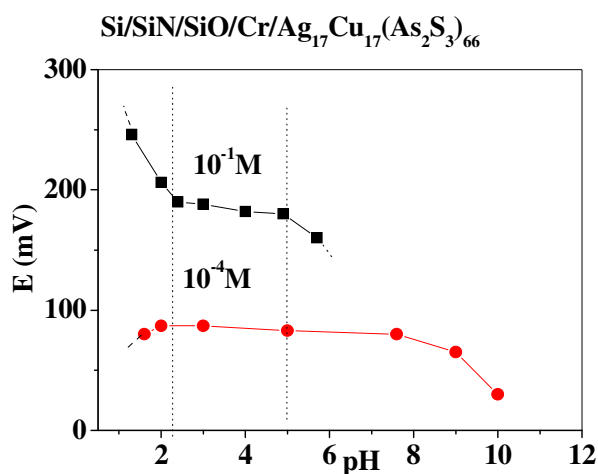


Фигура III.14. Влияние на промяната на концентрацията на Cu^{+2} върху стойностите на потенциалите на едновременно фотодотирани с мед и сребро мембрани от As_2S_3 (с римски цифри е обозначена последователността в изпарението на слоевете).

На фигура III.15 са представени резултатите получени за няколко мембрани, дотирани с едно и също количество Ag и различно количество мед, по време на третото им калибриране. Най-общо с нарастването на съдържанието на медта в слоя измереният потенциал плавно се измества по посока на този на металния меден електрод, без значение дали медта е завършващ слой или е подслой на среброто.



Фигура III.15. Влияние на промяната на концентрацията на Cu^{+2} върху стойностите на потенциалите на фодотирани с едно и също количество Ag и различно количество мед мембрани от As_2S_3 .

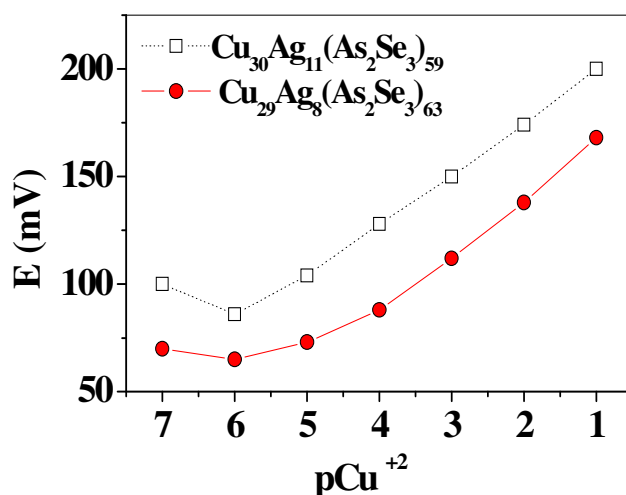


Фигура III.16. Влияние на Ан на разтвора върху стойността на потенциала на електрод с мембрана $\text{Cu}_{17}\text{Ag}_{17}(\text{As}_2\text{S}_3)_{66}$ за две различни концентрации на Cu^{+2} .

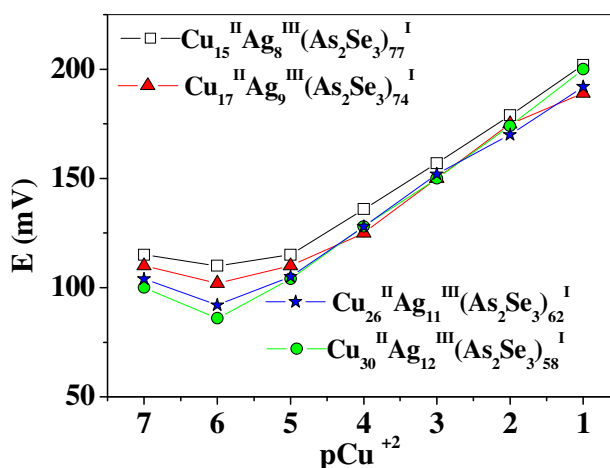
Най-перспективни са електродите със състав отговарящ на около 25-30 ат.% Cu и 6-10 ат.% Ag. Те имат наклон на Нернстовите зависимости 23-29 mV/pCu, в концентрационни граници от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ M, стабилен потенциал в доста широки граници на pH на средата (при $C_{\text{Cu}^{+2}} = 1 \cdot 10^{-1}$ M за $2 < \text{pH} < 5$ и при $C_{\text{Cu}^{+2}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M за $2 < \text{pH} < 8$) (фигура III.16) и добра възпроизводимост на резултатите след третото измерване (± 5 mV).

III.2.2.4. Едновременно фотодотиран с мед и сребро арсенов селенид

Дотираните едновременно с мед и сребро слоеве от арсенов селенид показват идентични електрохимични свойства с тези на дотираните с мед и сребро слоеве от арсенов сулфид, с тази разлика, че калибровъчните криви са изместени с около 50 mV в положителна посока (фигура III.17) и имат с един порядък по-широк линеен участък на Нернстовата зависимост (до $1 \cdot 10^{-6}$ M Cu^{+2}) (фигура III.18).



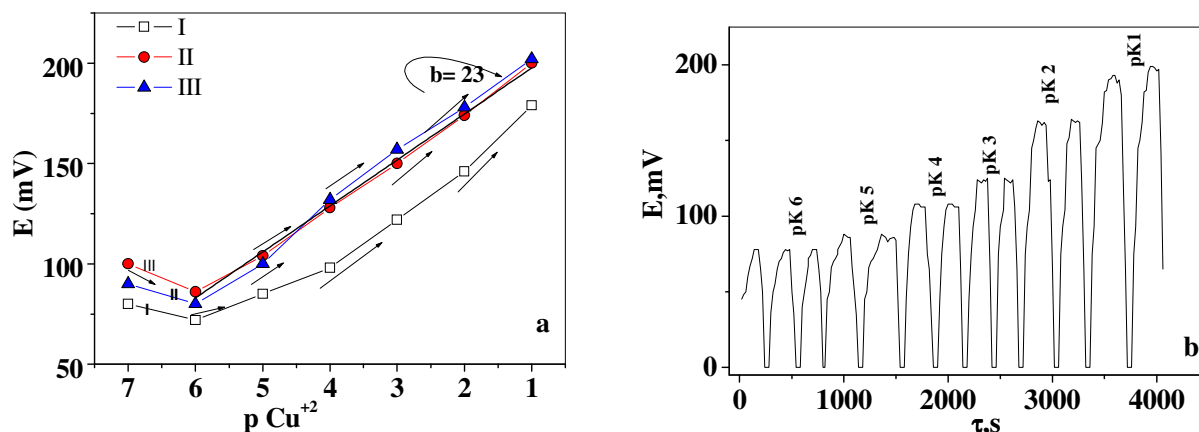
Фигура III.17. Сравняване на калибровъчните криви за електроди с мембрани от $\text{Cu}_{29}\text{Ag}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{63}$ и $\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{11}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{58}$.



Фигура III.18. Влияние на промяната на концентрацията на Cu^{+2} върху стойностите на потенциалите на електроди с мембрани от As_2Se_3 , дотиран с едно и също количество Ag и различно количество мед (след III измерване).

Освен това, мембраните съдържащи около 10 ат.% Ag и 16-26 ат.% Cu имат много близки потенциали (при концентрации на $\text{Cu}^{+2} > 1 \cdot 10^{-4}$ M) (фигура III.18), които стават изключително възпроизводими (± 5 mV) след третото по ред калибриране (фигура III.19). При концентрации по-ниски от $1 \cdot 10^{-4}$ M обаче, и при тях се наблюдава, установеното вече за мембраните на база As_2S_3 , изместване на

потенциала в отрицателна посока с нарастване на съдържанието на мед в мембраната.



Фигура III.19. Калибровъчни криви за електрод с мембрана от $\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{11}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{58}$ (от ниски към високи концентрации): (а) при три поредни измервания; (б) в хода на последващото четвърто калибриране

III.2.2.5. Селективност на едновременно фотодотирани с мед и сребро мембрани от арсенов сулфид и селенид в присъствие на чужди йони

В таблица III.4 са представени коефициентите на селективност $K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}} = \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{(a_{\text{Me}^{+z}})^z}$, получени по метода на фиксираната концентрация ($C_{\text{Me}^{+z}} = 0.1\text{M}$),

за електроди с мембрани от $\text{Cu}_{29}\text{Ag}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{63}$ и $\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{11}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{58}$

Таблица III.4.

Чужд йон	$\text{Cu}_{29}\text{Ag}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{63}$		$\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{11}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{58}$		$\text{CuS-Ag}_2\text{S}$	$\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_{12.5}\text{As}_{37.5}\text{Se}_{37.5}$	Cu-Ag-As-Se
	Пречи при $C_{\text{Cu}^{+2}} \leq [\text{M}]$	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$	Пречи при $C_{\text{Cu}^{+2}} \leq [\text{M}]$	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$ [16]	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$ [16]	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$ [28]
Na^+	3.3×10^{-5}	-2.45	9×10^{-5}	-2.04	-	-5.44	-5.5
Pb^{+2}	2.3×10^{-3}	-1.64	2.3×10^{-3}	-1.65	-4.1	-4.5	-1.6
Zn^{+2}	1.3×10^{-3}	-1.89	7.9×10^{-4}	-2.09	-5.3	-5.60	-
Cr^{+3}	1.2×10^{-3}	-1.25	1.2×10^{-3}	-1.23	-	-	-
Fe^{+3}	4.6×10^{-2}	-0.67	3.2×10^{-3}	-1.75	1.2	1.0	-1.1

За сравнение са представени и данни за CuS-Ag₂S електрод с кристална мембрана, и сензор с мембрана от обемно стъкло Cu_{12.5}Ag_{12.5}As_{37.5}Se_{37.5} ($\delta_{\text{membr.}} = 1-3 \text{ mm}$) (публикувани от Vlasov и сътр. [16]), и за ISFET с мембрана от Cu_{12.5}Ag_{12.5}As_{37.5}Se_{37.5} ($\delta_{\text{membr.}} = 300 \text{ nm}$) (получена чрез радиочестотно разпрашване от Tarantov и сътр [28]). Трябва да подчертаем, че и двата типа мембрани не бива да се прилагат в присъствие на сребърни йони, но успешно могат да се използват (особено селенидните) за определяне на медни йони, стига концентрацията на присъстващите Na⁺, Pb⁺², Zn⁺², Cr⁺³ да не надвишава повече от 100 пъти, а за Fe⁺³ – 30 пъти, тази на потенциалопределящия йон. Получените от нас резултати са сравними с тези, получени от Tarantov и сътр [28], но са с около 2 порядъка по-ниски от тези докладвани за обемни стъкла от Vlasov и сътр. [16].

III.2.2.6. Потенциалогенериращ механизъм

Редица изследвания са посветени на потенциалогенериращия механизъм на Cu- йон селективни електроди с мембрани от халкогенидни стъкла поради неяснотите, свързани с вариращата валентност на медните йони. Според Tohge и Tanaka чувствителността на мембраните се дължи на редукционните им свойства [30], а според Jasinski и сътр. [3] и Owen [29] - на „мултистепенната адсорбция“ на Cu²⁺ йони. Основният аргумент и на двете групи е наклонът на Нернстовите зависимости (30 mV/pCu), отговарящ на два обменени електрона. Тези модели са малко вероятни, тъй като има безспорни доказателства, че в халкогенидните стъкла медта е от първа валентност, а полираните мембрани не се нуждаят от предварително накусване, което да провокира селективността им [31, 32].

Според развития от Hulanicki и Lewenstam [33] модел на „дифузионния слой“ потенциалът на електрод с мембрана от chalcocite (Cu₂S) в разтвор на Cu²⁺ се определя от активността на Cu⁺ в прилежащия до електрода тънък слой от разтвора съгласно уравнение III.7:

$$E = E^0 + RT/F \ln \sum a_{\text{Cu}^+} = E^0 + RT/F \ln[(a_{\text{Cu}^+}(\text{A}) + a_{\text{Cu}^+}(\text{L}) + (L_{\text{Cu}_2\text{S}}/L_{\text{CuS}}) \cdot a_{\text{Cu}^{+2}})] \quad \text{III.7),}$$

където активността на Cu⁺ е сума от: активността на Cu⁺ в прилежащия до електрода слой $a_{\text{Cu}^+}(\text{A})$, активността на Cu⁺ във вътрешността на разтвора (в резултат на частичното разграждане на мембраната) $a_{\text{Cu}^+}(\text{L})$, и активността на Cu⁺ генерирани при йонообменна реакция (реакция III.8) с други йони (в случая Cu⁺² от разтвора) $a_{\text{Cu}^+}(\text{E})$



$$a_{\text{Cu}^+}(\text{E}) = (L_{\text{Cu}_2\text{S}}/L_{\text{CuS}}) \cdot a_{\text{Cu}^{+2}},$$

($L_{\text{Cu}_2\text{S}}$ и L_{CuS} са произведенията на разтворимост на Cu₂S и CuS)

$$\sum a_{\text{Cu}^+} = a_{\text{Cu}^+}(\text{A}) + a_{\text{Cu}^+}(\text{L}) + (L_{\text{Cu}_2\text{S}}/L_{\text{CuS}}) \cdot a_{\text{Cu}^{+2}}$$

Т.е. потенциалът на електрода ще зависи от концентрацията Cu⁺².

Приложението на модела на „дифузионния слой“ при халкогенидните стъкла обаче се ограничава от две причини. Първо, съгласно Vlasov и сътр. [31,32] стабилността на йоните на едновалентната мед в нитратни разтвори е доста спорен проблем и второ този модел не може да обясни йонния отговор на селенидните стъкла не съдържащи мед.

Vlasov и сътр. обясняват механизма на йонна чувствителност на халкогенидните стъкла към йоните на двувалентната мед с директния обмен на йони между разтвора и модифицирания повърхностен слой (МПС)(Modified surface layers(MSL)) [34] (реакции III.9 и III.10).



Авторите доказват, че в халкогенидното стъкло медните йони са едновалентни, а в модифицирания слой – двувалентни. Те се генерират по два начина : дифузия на Cu^{2+} от разтвора в МПС или при взаимодействие съгласно схемата (III.11):



последвано от окисление на металната мед. Първият процес е по-вероятен при стъкла с ниско съдържание на мед. Наблюдаваният при голям брой медни ЙСЕ с халкогенидни мембрани супер линеен наклон на Нернстовата зависимост (при ниски концентрации на електролита) според тях е резултат от наслагването на няколко едновременно протичащи електрохимични процеса или на протичането през мембраната на ток с относително ниска плътност (поради бавната дифузия на потенциалопределящия йон през модифицирания слой), или на ниското съдържание на мед в мембраната [10].

Получените от нас експериментални резултати говорят в полза на последния модел. Освен, че дава правдоподобно обяснение на широката област от концентрации на мед, за които халкогенидни стъкла с различен състав демонстрират близки електродни потенциали, тя сполучливо интерпретира едновременно дрейфа на потенциала на електродите при ниски концентрации на Cu^{+2} и наблюдаваните разлики в поведението на електродите по време на първото и последващите им третиране в калибриращите разтвори. В достатъчно концентрирани разтвори на фонове електролити, модифицираният повърхностен слой е запълнен с катиони от тези електролити и равновесният потенциал на границата повърхностен слой/разтвор отговаря на това състояние. С добавката на Cu^{+2} към фоновия електролит започва миграция на тези йони към „обменните“ места върху повърхността на стъклото. При ниски концентрации на потенциалопределящите йони дифузията на йоните е забавена, плътността на обменния ток е ниска, потенциалът е неравновесен и се получава дрейф на потенциала. По време на първото калибриране на електрода се извършва изграждането на модифицирания повърхностен слой. При мембрани с висока концентрация на мед, формирането на този слой е много бърз процес, поради

което разликите между първата и последващите калибровъчни криви е несъществена. При сензори с мембрани с ниска концентрация на мед, формирането на този слой е бавен процес, поради което разликите между първата и последващите калибровъчни криви е съществена.

III.2.3. Повърхностна морфология и AES

Предположението, че наблюдаваните промени в поведението на електродите най-вероятно се дължат на промени в структурата и състава на слоя, ни мотивира да проведем морфологични и AES изследвания.

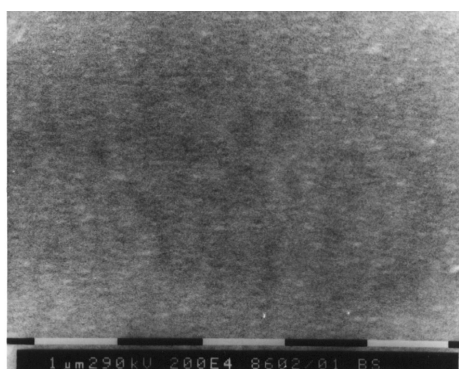
Системата **As₂S₃/мед** е химически нестабилна, поради интензивното взаимодействие между халкогенидния полупроводник и Cu (последното се използва за получаването на набраздени дифракционни решетки). Sopinsky и Kostyshin [37] са изследвали скоростта на изменение на дебелината на меден слой в хода на процеса на отлагането му върху As₂S₃ (по електропроводността му) и са установили, че тя е 0.1-0.2 nm/s в отсъствие на нагряване и 0.8 nm/s при T⁰ = 100 °C. Скоростта на физикохимично взаимодействие между слоевете съществено зависи от *вида на As₂S₃ (прясно приготвен или престоял) и условията, при които е бил съхраняван (на въздух или във вакуум)*, като тя е значително по-висока при престоял и съхраняван на въздух As₂S₃. Посредством елипсометрични измервания те доказват че: сумата от дебелините на разтворената мед и As₂S₃ е равна на дебелината на дотирания слой, а структурата и съставът му плавно се променят в дълбочина. Според тях максималното количество Cu, което може да се разтвори в As₂S₃ без нагряване е 33-37 ат.%, а с нагряване - 45-50 ат.%.

Системата **As₂S₃/мед/сребро** - Fitzgerald и McHardy [36] са изследвали промяната в структурата на вакуумно изпарени в различна последователност тънки филми от Cu, Ag и аморфни халкогениди As₂X₃ (X=S, Se, Te) с помощта на рентгенов микроанализ. Според тях структурни промени (смес от аморфни и кристални структури) (предимно Ag₂S и Cu₂S) се наблюдават над 30 ат.%. Посредством XPS и AES (от към страната на халкогенида) същите автори изследват едновременната дифузия на Cu и Ag в халкогенида (при сумарна концентрация 10 и 50 ат.%). Те установяват, че металите достигат до повърхността на халкогенида дори при ниски концентрации и концентрационните им профили имат форма на парабола с минимум по средата на слоя.

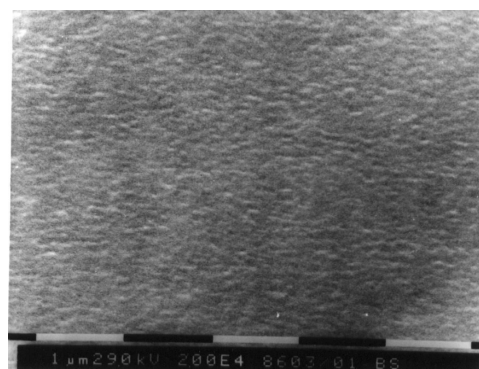
От казаното дотук става ясно, че аморфна структура имат мембраните със сумарна концентрация на Cu и Ag *не надвишаваща ~ 38-41 ат.% (~30 ат.% Cu и ~ 11 ат.% Ag)*. Т. е. аморфна структура трябва да се очаква при всички изпарени от нас мембрани (таблица III.5), с изключение на съставите №№ 2, 5 и 8 (*медта е изпарена с йонна пушка).

Таблица III.5.

№	Образци	at.% Ag	at.% Cu	at% As ₂ S ₃	at.%Ag+Cu
1	Si/Si ₃ N ₄ /Ag/Cu/As ₂ S ₃	11.51	22.83	65.64	34.35
2	Si/As ₂ S ₃ /Ag/Cu*	15.03	29.80	55.16	44.83
3	Si/Si ₃ N ₄ /Cr/Ag/Cu/As ₂ S ₃	13.91	27.57	58.51	41.48
4	Si/Si ₃ N ₄ /Cr/Ag/Cu/As ₂ S ₃	11.99	24.95	63.04	36.95
5	Si/Cr/Ag/Cu*/As ₂ S ₃	12.25	31.69	56.04	43.95
6	Si/Si ₃ N ₄ /Cr/As ₂ S ₃ /Ag/Cu	13.32	26.42	60.25	39.74
7	Si/Si ₃ N ₄ /Cr/As ₂ S ₃ /Ag/Cu	11.99	24.95	63.04	36.95
8	Si/Cr/As ₂ S ₃ /Ag/Cu*	15.03	29.80	55.16	44.83



(a)



(b)



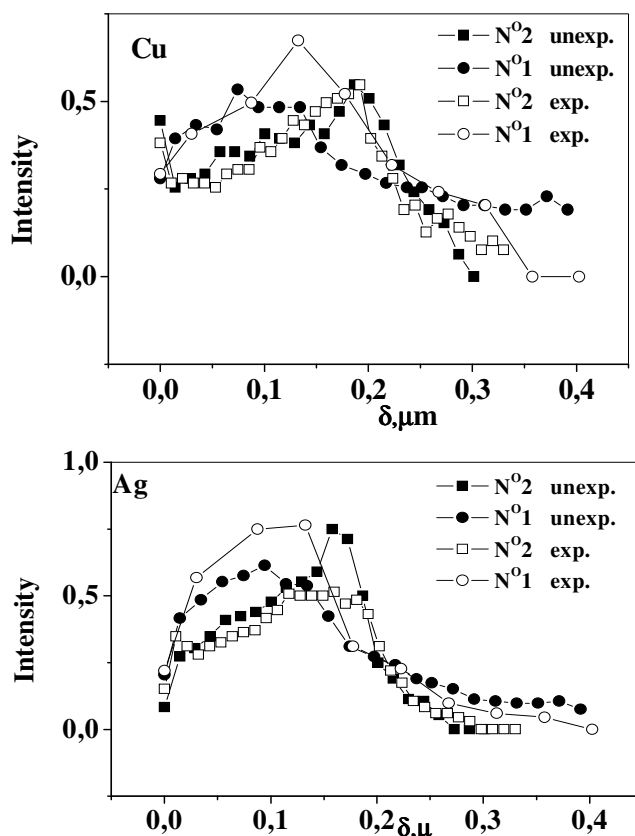
(c)

Фигура III.20. Повърхностна морфология на прясно отложена (a), осветена (b) и електрохимично третирана (c) мембрана (As₂S₃)₆₃Ag₁₂Cu₂₅.

От представените на фигура III.20 електронно микроскопски снимки на повърхностите на прясно отложени, осветени и електрохимично третирани мембрани от As₂S₃/Ag/Cu се вижда, че те са аморфни, хомогенни и без дефекти,

което е особено важно за получаването на стабилни и възпроизводими резултати по време на електрохимичните изпитания.

AES дълочинните профили на мембраните със съдържание на мед и сребро под границата на разтворимост, получени чрез термично изпарение на отделните слоеве в различна последователност, $(As_2S_3)_{63}Ag_{12}Cu_{25}$ и $Ag_{12}Cu_{25}(As_2S_3)_{63}$ са представени на фигура III.21. Установено бе, че профилът на медта както на не експонираните така и на експонираните мембрани е един и същ и не зависи от поредността в изпаренията и осветяването. При профилът на среброто се наблюдава точно обратното – зависи, както от поредността в изпаренията, така и от осветяването.

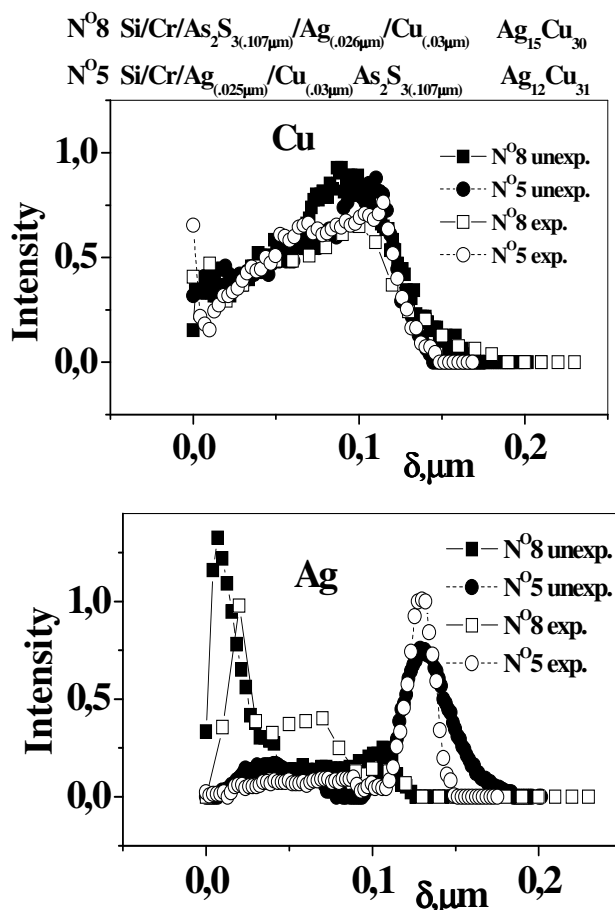


Фигура III.21. AES профил на Cu и Ag за един и същ състав $Ag_{12}Cu_{25}$, изпарен в различна последователност: $As_2S_3/Ag/Cu$ (N°2) и $Ag/Cu/As_2S_3$ (N°1), **преди** (пълтни) и **след** (празни символи) осветяване.

При сумарни концентрации на Cu и Ag надвишаващи тази на максималната разтворимост (~41 ат.%), медта дифундира преимуществено като измества дори отложеното преди нея Ag, излишъкът от което остава неразтворен под или над сулфида, в зависимост от последователността на изпаренията (фигура III.22).

Опитвайки се да намерят разумно обяснение на по-високата с четири порядъка скорост на взаимодействие във вакуумно изпарени тънки филми As_2S_3/Cu в сравнение с тази, наблюдавана от тях в As_2S_3/Ag тънки филми, Kostyshin и сътр. правят един чисто теоретичен анализ на основата на сравняване на

топлините на образуване на As_2S_3 ; Ag_2S и Cu_2S [37], който може да бъде приложен и в нашия случай. Подобни предположения преди тях са правени и от Phillips [38], при разработването на неговия т.нар. „термохимичен модел“ на фотодотиране със сребро на халкогенидни стъкла.



Фигура III.22. AES профил на Cu и Ag за мембрани със състав $\text{Ag}_{15}\text{Cu}_{30}$ (N°8) и $\text{Ag}_{12}\text{Cu}_{31}$ (N°5), изпарени в различна последователност: върху и под As_2S_3 , **преди** (пълтни символи) и **след** (празни символи) осветяване.

Таблица III.6.

Съединение:	As ₂ S ₂	As ₂ S ₃	As ₂ S ₅	As ₂ O ₃	As ₄ O ₆	AsO ₂	As ₂ O ₄	As ₂ O ₅	
ΔH _f ,Kcal/ (mol.x.n)	15.95	13.30	7.00	52.13	53.04	43.9	47.77	44.28	
Съединение:	CuS	αCu ₂ S	Cu _{1.96} S	Cu _{1.8} S	Cu ₂ O	CuO	Ag ₂ S	Ag ₂ O	Ag ₂ O ₂
ΔH _f ,Kcal/ (mol.x.n)	12.70	19.00	17.83	17.24	41.40	38.72	7.84	7.44	2.95

В таблица III.6 са дадени относителните стойности на топлините на образуване (ΔH_f) в Kcal/mol., падащи се на 1 халкогенен атом според съответната

формула. Вижда се, че химичната реакция между As_2S_3 и Ag е ендотермична и енергетично неизгодна

$$|\Delta H_f(\text{As}_2\text{S}_3)| > |\Delta H_f(\text{Ag}_2\text{S})| ,$$

докато химичната реакция между As_2S_3 и Cu е екзотермична и енергетично изгодна.

$$|\Delta H_f(\text{As}_2\text{S}_3)| = |\Delta H_f(\text{CuS})|$$

$$|\Delta H_f(\text{As}_2\text{S}_3)| < |\Delta H_f(\text{Cu}_2\text{S})|$$

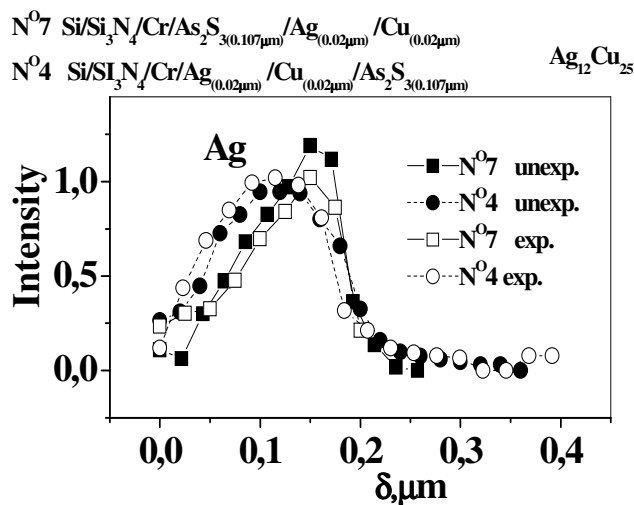
$$|\Delta H_f(\text{As}_2\text{S}_3)| < |\Delta H_f(\text{Cu}_{1.8}\text{S})| .$$

Ето защо от термодинамична гледна точка е много по-вероятно да се очаква само дифузионно смесване при слоевете $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}$, докато при тези от $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Cu}$ би трябвало да протича бърза, екзотермична, обменна реакция на взаимодействие, водеща до получаването на Cu_2S и Cu_{2-6}S . Тъй като горните условия са налице още в хода на изпаряването на медта, тя навлиза в As_2S_3 преимуществено и блокира съответното количество S. Среброто е принудено да се задоволи с останалото количество S и дори последващото осветяване на слоя не е в състояние да промени съществено установилите се концентрационни градиенти.

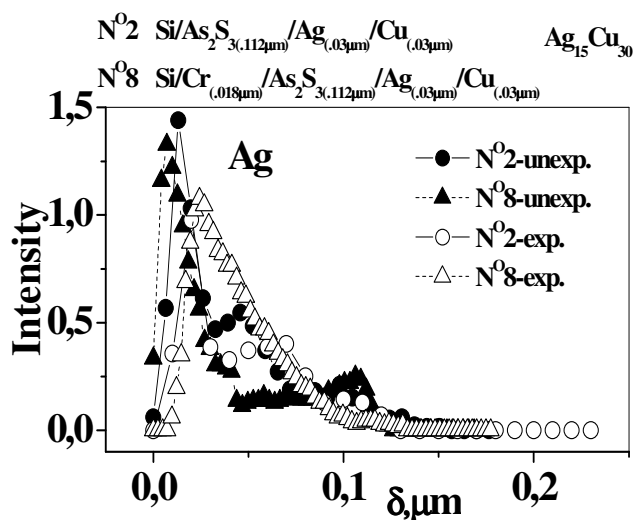
Като се вземе пред вид, че топлините на образуване на арсеновите оксиди са по-големи, както от тези на медните и сребърните оксиди, така и от тези на медните и сребърните сулфиди, става ясно че ускореното протичане на реакцията на взаимодействие между As_2S_3 и Cu при междинно престояване на въздух се дължи на взаимодействието на As_2S_3 с атмосферния кислород, при което се освобождава S, която на свой ред взаимодействува с атомите на Cu и Ag.

Светлината влияе върху разпределението на Ag в матрицата от As_2S_3 . При еднакви други условия (подложка, дебелина и последователност на изпарение на слоевете) осветяването води до преместване на концентрационния градиент на Ag по посока на As_2S_3 . Наблюдаваното преместване е по-значително при високи сумарни концентрации на Ag и Cu (фигура III.22) и по-слабо при такива под максимума на разтворимост (фигура III.23). От съществено значение е последователността на изпарение на слоевете. Промяната на профила е по-силно изразена, когато Ag и Cu са изпарени върху сулфида (№8 фигура III.22 и №7 фигура III.23). Наблюдаваното явление се обяснява с разликата в свойствата на изходните слоеве и на новообразуващия се в резултат на фотохимичната реакция. Тъй като, за да достигне до Ag светлината трябва да премине през вече дотирания слой, който притежава по-висока адсорбционна способност, част от нея се губи. В обратната последователност светлината трябва да премине през слоя сребро, който не адсорбира в тази област и следователно не намалява

нейното количество. Логично е да се очаква, че при наличието на известно количество неразтворен метал под или над As_2S_3 тази зависимост ще бъде по-ярко изразена.

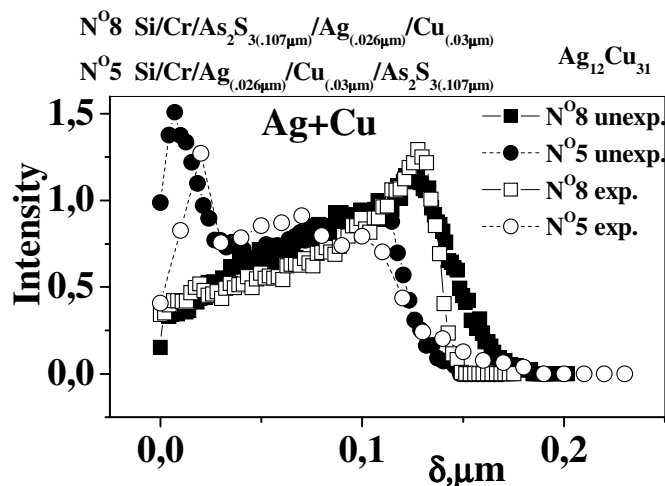


Фигура III.23. AES профил на Ag за състав $Ag_{12}Cu_{25}$, изпарен в различна последователност: *върху* As_2S_3 (№7) и *под* As_2S_3 (№4), *преди* (пълтни) и *след* (празни символи) осветяване.



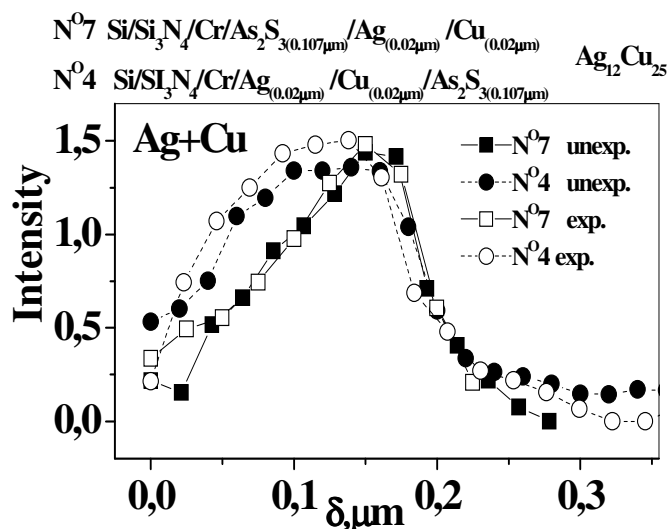
Фигура III.24. AES профили на Ag за мембрана със състав $Ag_{15}Cu_{30}$, изпарена *върху* As_2S_3 *без Cr* подслой (№2) и *върху* As_2S_3 *с Cr* подслой (№8), *преди* (пълтни) и *след* (празни символи) осветяване.

Дотолкова, доколкото за по-бързото отвеждане на електроните по време на фотодотирането значение има проводимостта на подложката, би могло да се очаква липсата на Cr подслой да доведе до още по-слабо изразено влияние на светлината. На фигура III.24 е представено разпределението на среброто в дълбочина за две еднакви по състав мембрани, отложени *върху* As_2S_3 с и без Cr подслой. Очевидно по-силното изместване на профила след експонация при мембраната с Cr подслой (№8) потвърждава направеното предположение.



Фигура III.25. Сумарни AES профили на (Ag+Cu) за един и същ състав $\text{Ag}_{12}\text{Cu}_{30}$, изпарен в различна последователност: $\text{Si/Cr/As}_2\text{S}_3$ подслой (N°8), *преди* (плътни символи) и *след* (празни символи) осветяване.

В заключение може да се каже, че и след облъчването им получените от нас йонообменни мембрани нямат постоянен състав във дълбочина, въпреки че сумата от концентрациите на двата метала е относително постоянна (фигура III.25 и фигура III.26).

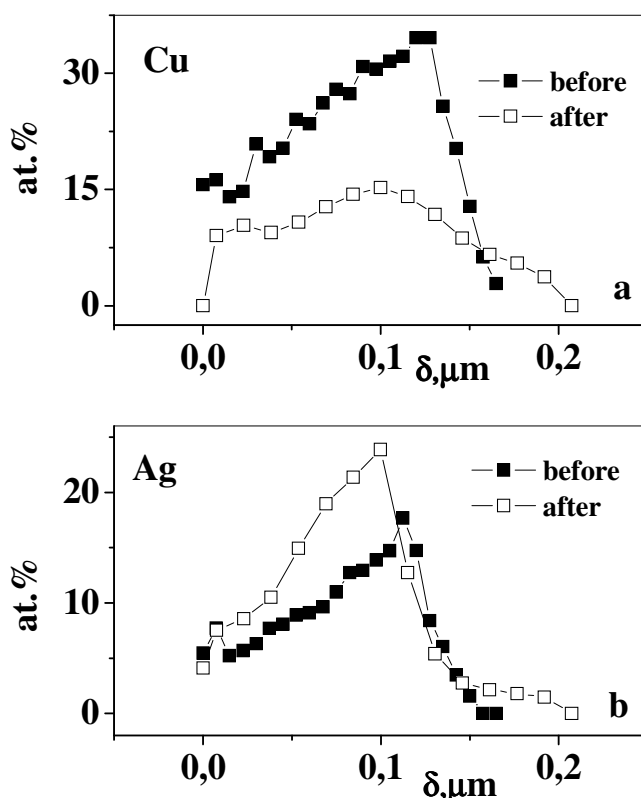


Фигура III.26. Сумарни AES профили на (Ag+Cu) за един и същ състав $\text{Ag}_{12}\text{Cu}_{25}$, изпарен в различна последователност: *върху* As_2S_3 (N°7) и *под* As_2S_3 (N°4), *преди* (плътни) и *след* (празни символи) осветяване.

На електрохимично третиране бяха подложени електроди с два типа мембрани, получени в една и съща последователност на изпарение. И за двете мембрани As_2S_3 и Ag бяха изпарени термично, а Cu в единия случай – термично, а в другия – с йонна пушка. И двете мембрани бяха подложени на 40 на брой калибровъчни цикли, в разтвори с $\text{pH} = 1.4$, в продължение на 2 седмици. Ниското pH на разтворите бе умишлено подбрано с цел имитирането на по-сурови експлоатационни условия. В края на изпитателния период и двата електрода показаха добра възпроизводимост на електродния потенциал, но

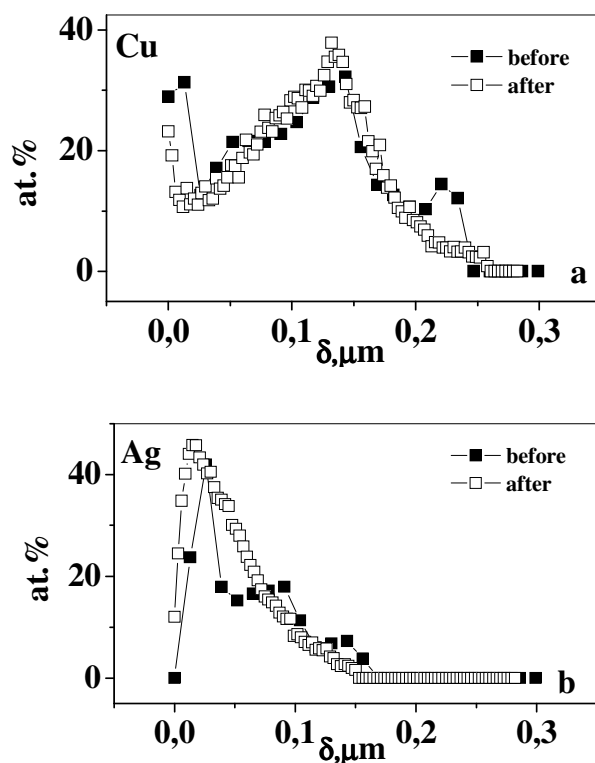
докато „времето на отговор“ на електрода с мембрана с изпарена с йонна пушка мед почти не се промени, при електрода с мембрана с термично изпарена мед - нарасна от 2 на 4 минути (при $C_{Cu+2} = 1 \cdot 10^{-6} M$).

Оказа се, че в резултат на електрохимичната обработка, концентрацията на медта на повърхността и в дълбочина на мембраната с термично изпарена мед е намаляла, а тази на среброто е нараснала (фигура III.27). Т.е. част от медта се е разтворила в хода на процеса. Освен това повърхността на мембраната е обедняла на мед, което обяснява и нарастването на времето на отговор на мембраната.



Фигура III.27. AES профили на Cu (a) и Ag (b) *преди* (плътни) и *след* (празни символи) електрохимично третиране за мембрана $Ag_{13}Cu_{27}(As_2S_3)_{60}$, с термично изпарена мед

На фигура III.28 са представени AES профилите на Cu и Ag преди и след електрохимично третиране за мембрана $Ag_{15}Cu_{30}(As_2S_3)_{55}$ с мед изпарена с йонна пушка. Вижда се, че промените в концентрациите на медта и среброто на повърхността и в дълбочина на мембраната са значително по-малки, което и определя запазването на електрохимичните характеристики на мембраната.



Фигура III.28. AES профили на Cu (a) и Ag (b) **преди** (пълтни) и **след** (празни символи) електрохимично третиране за мембрана $Ag_{13}Cu_{27}(As_2S_3)_{60}$, с отложена с йонна пушка Cu

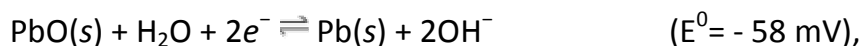
III.3. Чувствителни към оловни йони халкогенидни мембрани

Изработени бяха мембрани $Pb_xAg_y(As_2S_3)_{100-(x+y)}$, $(PbS)_xAg_y(As_2S_3)_{100-(x+y)}$ и $(PbI_2)_xAg_y(As_2S_3)_{100-(x+y)}$ със състав: $15 < x_{(Pb)} < 50$; $15 < x_{(PbS)} < 50$; $15 < x_{(PbI_2)} < 35$ и $7 < y_{Ag} < 25$ at.%. посредством, вакуумно изпарение, на слоеве от As_2S_3 ; метално олово; PbS или PbI_2 и сребро, редувани в различна последователност върху: статична и непрекъснато въртяща се над пещите подложка с Cr подслой, в един и същ вакуумен цикъл. След отлагането им, мембраните се хомогенизираха чрез отгряване или облъчване с метал-халогенна лампа съгласно т. II.1.2. и изпитваха електрохимично съгласно т. II.2. 2.

III.3.1. Мембрани получени чрез послойно изпарение на арсенов сулфид, оловосъдържащи допанти и сребро

III.3.1.1. Електрохимично поведение на мембраните

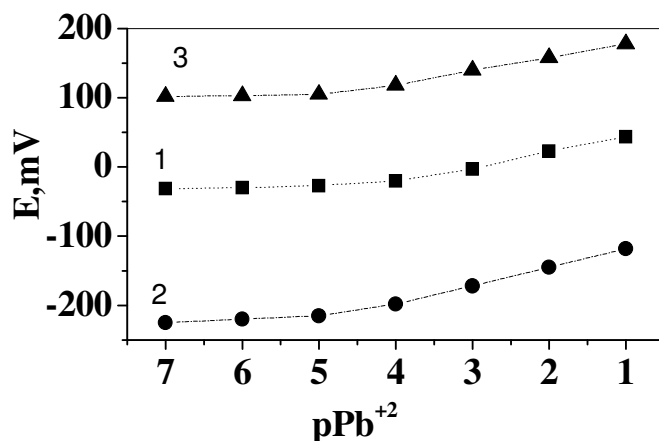
Проведените експерименти с експонирани, послойно изпарени мембрани от Pb/As_2S_3 показаха, че мембраните са нечувствителни към Pb^{2+} йони. Потенциалът на електродите се движеше около -60 ± 10 mV, независимо от съдържанието на оловото в мембраните и концентрацията на Pb^{2+} йони в разтвора. Този потенциал е близък до равновесния потенциал на реакциите:



което показва, че на повърхността на мембраната има смес от олово и оловен оксид. (Т.е. облъчването на образците не е довело до навлизане на оловото в матрицата от As_2S_3)

Както електродите с мембрани от експониран As_2S_3 , така и тези с фотодирани послойно изпарени мембрани от $\text{PbS}/\text{As}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ обаче, показаха чувствителност към Pb^{2+} йони в разтвори на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (фигура III.29). Наклонът на Нернстова зависимост бе 20-26 mV/pPb⁺² в концентрационни граници от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ M.

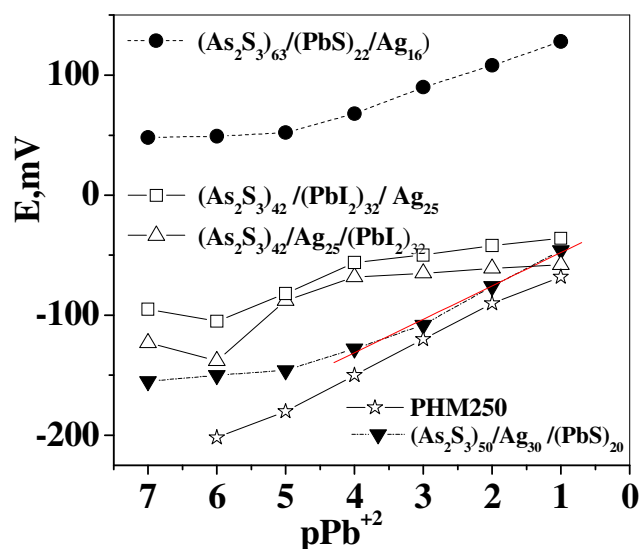
Установено бе, че стойността на измерения за тези мембрани електрохимичен потенциал зависи от времето на измерването. Наблюдаваният дрейф може да бъде обяснен с протичането на необратим процес на вграждане на Pb^{2+} от разтвора в мембраните по време на третирането им (свързан с намаляване на концентрацията на Pb^{2+} в приелектродния слой) от една страна и на ниската електропроводност на мембраните от As_2S_3 и $\text{PbS}/\text{As}_2\text{S}_3$ от друга. Фактът, че оловните халкогениди имат ниска електропроводимост (около $1 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при стайна температура), прави наложително дотирането им със сребро при изготвянето на твърди сензори [36].



Фигура III.29. Калибровъчни криви на мембрани от: експониран As_2S_3 (кр.1) и фотодотирани, послойно изпарени $\text{PbS}/\text{As}_2\text{S}_3$ (кр.2) и $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ (кр.3) в разтвор на Pb^{+2} по време на първото им калибриране

На фигура III.30 са показани зависимостите потенциал - концентрация на Pb^{+2} за дотирани със сребро и оловен сулфид (оловен йодид) мембрани, получени при статично изпарение на слоевете в различна последователност. Вижда се, че мембраните дотирани с PbI_2 имат по-къс линеен участък с по-нисък наклон на Нернстовата зависимост, в сравнение с тези, дотирани с PbS . Електрохимичният потенциал на мембраните завършващи със слой от PbS е близък до потенциала на търговския електрод PHM250, с мембрана от поликристален PbS и в сравнение

с потенциала на мембраните, със завършващ слой от Ag, е значително изтеглен в отрицателна посока. Причината за различното поведение на мембраните, получени при различно редуване на слоевете, се дължи на различния механизъм, по който протича дифузията на PbS и Ag по време на фотодирането и нагряването. За мембраните $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{PbS}$, при които отлагането на PbS е след това на Ag, навлизането на Ag в As_2S_3 започва още по време на неговото изпарение и продължава по време на осветяването или нагряването, така че среброто е изцяло разтворено в матрицата от As_2S_3 . Когато Ag е завършващ слой, отложен върху PbS, последният възпрепятства пълното му разтваряне в матрицата от As_2S_3 и на повърхността на електрода остава част от изпареното сребро.



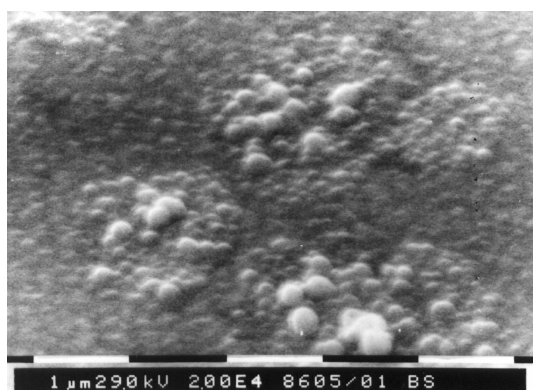
Фигура III.30. Калибровъчни криви на експонирани, дотирани с PbS (или PbI_2) и Ag мембрани от As_2S_3 , послойно изпарени върху статични подложки, и търговски електрод PHM250 (производство на "Radiometer Analytical") в разтвор на Pb^{+2} по време на първото им калибриране

III.3.1.2. Повърхностна морфология и AES

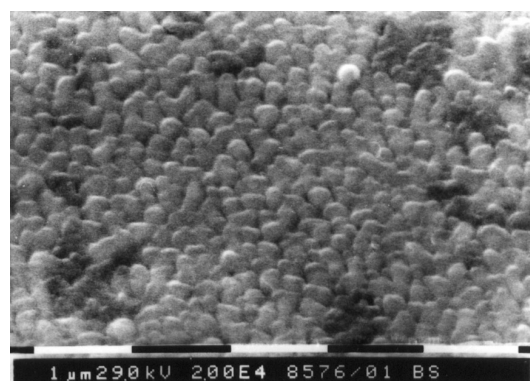
На фигура III.31 са представени SEM изображения на повърхността на послойно изпарена мембрана $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Pb}$ след отгряване; след експониране с живачна лампа и след 48 часово електрохимично третиране в 0.1M разтвор на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Както отгрятата (фигура III.31 (a)), така и експонираната (фигура III.31 (b)) повърхност имат нехомогенна структура, с множество кристалисти, голяма част от които се разтваря по време на електрохимичното третиране (фигура III.31 (c)).

От AES профилите на отгрятата и експонираната мембрана (фигура III.32 (a) и (b)) се вижда, че независимо от процедурите предприети за хомогенизиране, в дълбочина ясно се разграничават отделните слоеве в последователността на изпарението им. По-голямата част от оловото и среброто

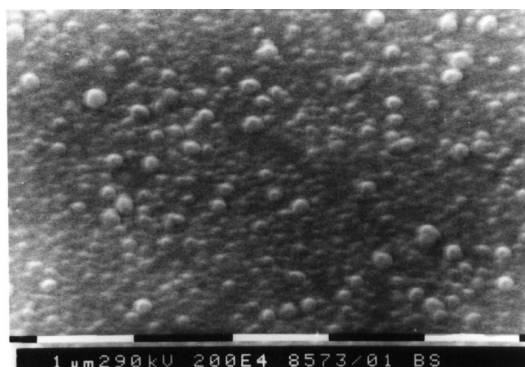
се намират на повърхността на образеца и само малка част от тях е разтворена в матрицата от арсенов сулфид. По време на електрохимичното третиране голяма част от среброто и оловото преминават в разтвора и концентрацията на тези елементи на повърхността на мембраната силно намалява (фигура III.32 (c)), което на практика я прави нечувствителна. Освен това скоростта на аргоновото ецване (при едни и същи параметри на снемане на профилите) при електрохимично третираните мембрани е значително по-висока, което недвусмислено говори за намаляването на плътността на слоя, в резултат на извличането на значителна част от Ag и Pb (фигура III.32 c).



(a)



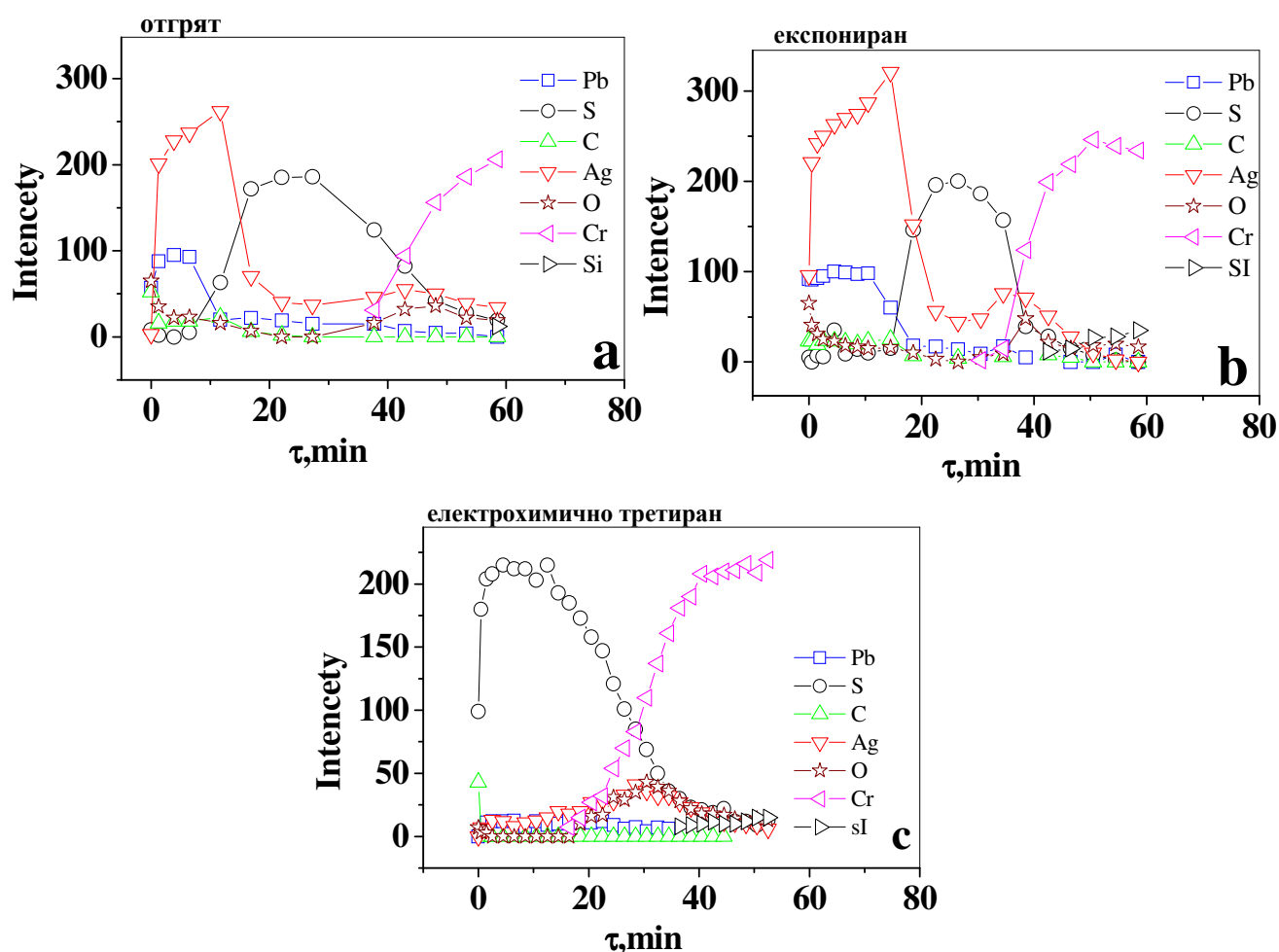
(b)



(c)

Фигура III.31. SEM изображения на повърхността на послойно изпарена ($\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Pb}$) мембрана: (a) след отгряване; (b) след експониране с живачна лампа; (c) след електрохимично третиране.

Получените незадоволителни електрохимични характеристики и установената от нас принципна невъзможност за получаване посредством отгряване или експониране на дотирани с олово хомогенни халкогенидни мембрани получени чрез послойно отлагане, ни накараха да сменим статичната с непрекъснато въртяща се над пещите подложка.



Фигура III.32. Дълбочинни профили, снети по време на AES анализа, за послойно изпарена мембрана $As_2S_3/Ag/Pb$: (a) след отгряване; (b) след експониране с живачна лампа; (c) след електрохимично третиране.

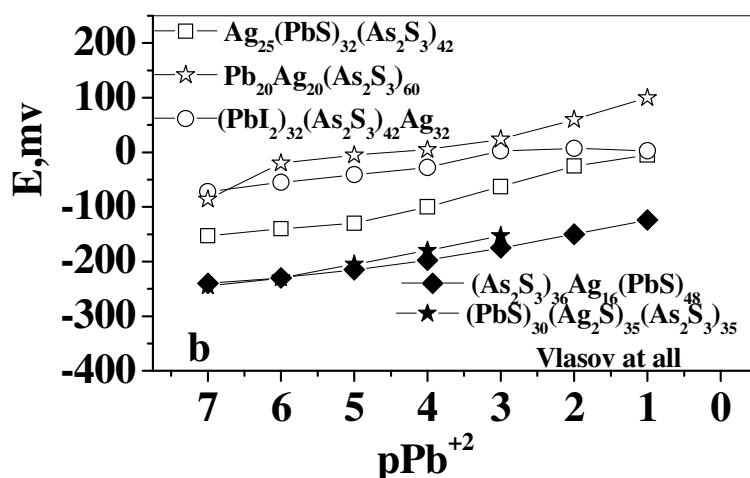
III.3.2. Мембрани получени чрез едновременно изпарение на арсенов сулфид, оловосъдържащи допанти и сребро върху ротираща подложка

III.3.2.1. Електрохимично поведение

На фигура III.33 са представени калибровъчните криви на термично отгряти, едновременно дотирани с Pb или (PbS, PbI_2) и Ag мембрани, изпарени върху ротираща подложка, в разтвор на Pb^{+2} по време на първото измерване. Получените по този начин мембрани (дори тези дотирани с олово) имат линеен участък на чувствителност към Pb^{+2} в интервал от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2} M$ с наклон на Нернстовата зависимост 24-26 mV/pPb.

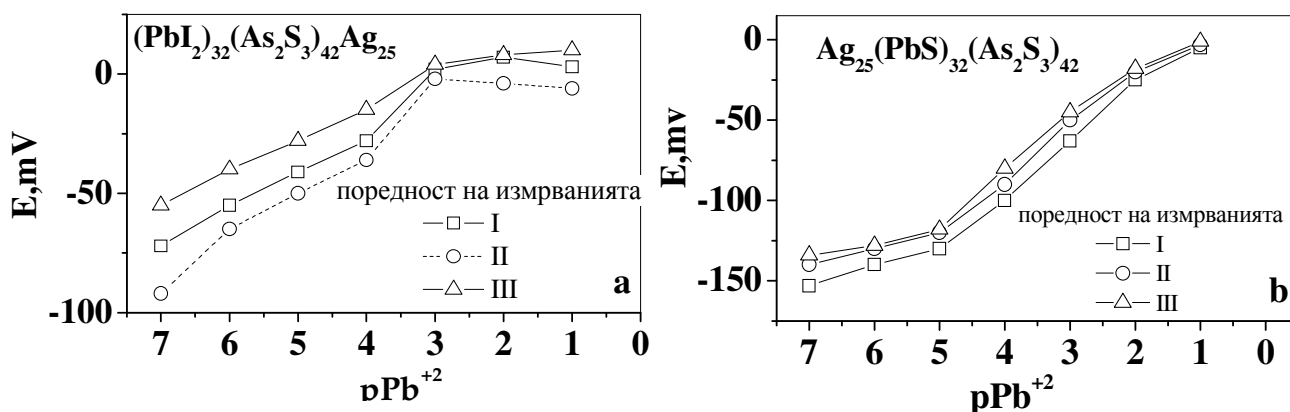
Мембраните със състав $(As_2S_3)_{36}Ag_{16}(PbS)_{48}$ показаха оптимални електродни характеристики, близки до тези, намерени от Vlasov и сътр., за твърди сензори с мембрани с подобен състав $(Ag_{25}(PbS)_{32}(As_2S_3)_{43})$ [17,40-42]. Установено бе, че с нарастване броя на измерванията и трите типа мембрани (с Pb, PbS и PbI_2)

показват тенденция към нарастване на потенциала в положителна посока и намаляване на чувствителността (фигура III.34).



Фигура III.33. Калибровъчни криви на термично отгряти дотирани с Pb или (PbS, PbI₂) и Ag, едновременно изпарени върху ротираща подложка мембрани в разтвор на Pb⁺² по време на първото им калибриране

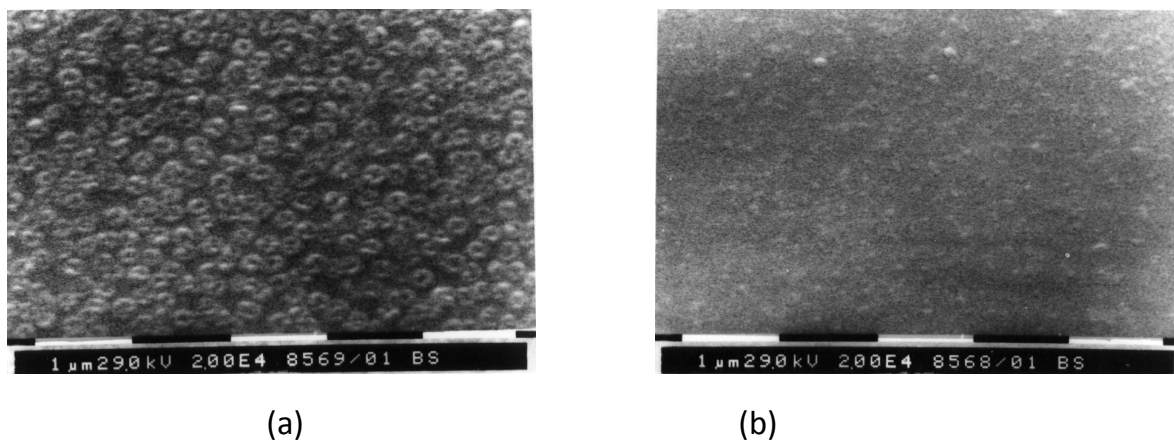
Подобно поведение имат търговските оловни йон селективни електроди и твърди сензори, след използването им в окислителни среди на H₂O₂, KMnO₄ или Fe(NO₃)₃ [39]. С помощта на XPS анализ Schoning и сътр. [39] са установили, че концентрациите на оловото и арсена на повърхността на електродите силно намаляват, на среброто слабо нараства, а тази на сярата почти не се променя. При това половината от As е окислен, а по-голяма част от Pb се намира под формата на оксиди или хидроксиди. На базата на тези резултати те правят извода, че намаляването на чувствителността на слоевете се дължи на появяването на повърхността им на по-слабо чувствителният PbO₂ [40]. Това ни дава основание да смятаме, че лошата възпроизводимост на нашите резултати също се дължи на окислението на повърхността на мембраните.



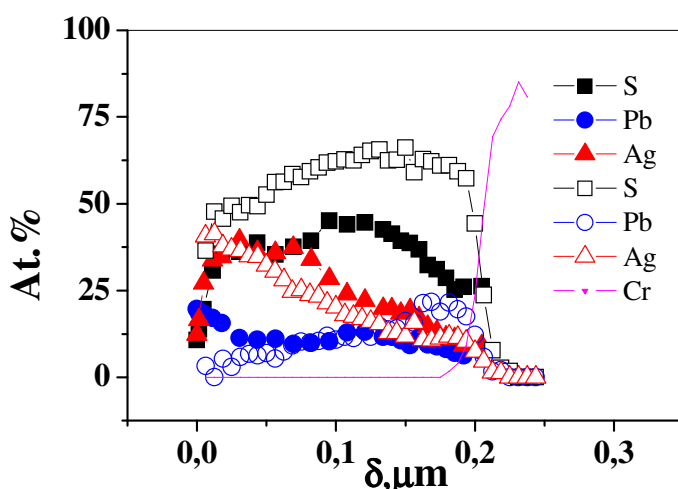
Фигура III.34. Влияние на концентрацията на оловните йони върху стойността на електрохимичния потенциал на изпарени върху ротиращи подложки мембрани при различни по ред калибрирования: (a) (PbI₂)₃₂(As₂S₃)₄₂Ag₂₅; (b) Ag₂₅(PbS)₃₂(As₂S₃)₄₃

III.3.2.2. Повърхностна морфология и AES

SEM изображенията на повърхността и AES дълбочинните профили на термично отгряти мембрани $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag-Pb}$, получени при съвместно изпарение върху ротиращи подложки (фигура III.35 и фигура III.36), изглеждат съвсем различно от тези на послойно изпарените мембрани, дискутирани по-горе. Независимо от факта, че повърхностите пак са хетерогенни, отделните кристалити имат едни и същи размери и са значително по-равномерно разпределени по повърхността. Освен това оловото и среброто са равномерно разпределени в матрицата от арсенов сулфид в дълбочина и дори след електрохимичното третиране на мембраната, на повърхността ѝ остава известно количество олово (среброто почти не се извлича) (фигура 47), което обяснява по-добрите ѝ (в сравнение с послойно изпарените) електрохимични характеристики.



Фигура III.35. SEM изображения на повърхността на мембрана $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag/Pb}$, изпарена върху ротираща подложка: (a) след отгряване; (b) след електрохимично третиране



Фигура III.36. Дълбочинни профили за мембрана $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag/PbS}$, получена върху въртяща се подложка, след отгряване (пълтни) и след електрохимично третиране (празни символи).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основата на тънки (100-200 nm) филми от халкогенидни стъкла (As_2S_3 и As_2Se_3) и подходящи допанти (Ag, Cu и Pb^{+2} (или PbS , PbI_2)) са разработени нови, йон селективни мембрани, чувствителни към Ag^+ , Cu^{+2} и Pb^{+2} йони. Филмите са получени чрез вакуумно (термично или с йонна пушка) отлагане върху предварително покрити с хромен подслой подложки от стъкло, Si или $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, посредством послойно или едновременно изпарение на отделните слоеве и последващо хомогенизиране, основаващо се на добре познатите процеси на фотодотиране, фоторазтваряне и фото и термо дифузия.

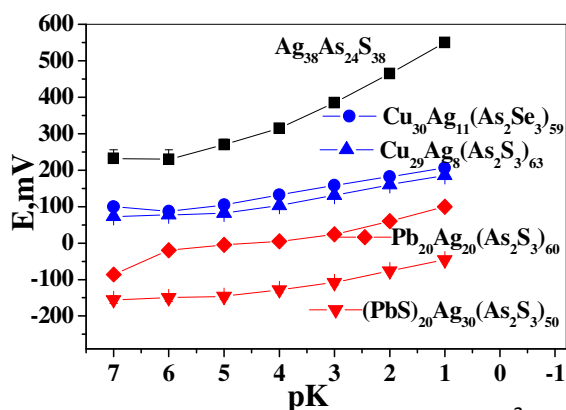
1. Получени са мембрани в широк диапазон от състави. Установено е че:

- Предварително нанесеният върху стъклената или силициева подложка подслой от хром, осигурява отлична адхезия на йон селективните мембрани към подложките и добра възпроизводимост на електрохимичното измерване.
- Разпределението на металите в халкогенидната матрица зависи от начина на изпарение и последващо хомогенизиране, чрез облъчване със светлина или термично третиране, и е от определящо значение за електрохимичните свойства на мембраните.
- Облъчването със светлина е особено подходящо за хомогенизиране на състава на мембраните с допанти (Ag, Cu), които се фотодотират в халкогенидната матрица и осигурява получаването на йон селективни мембрани с добри електрохимични характеристики.
- Облъчването със светлина обаче не е подходящо за допанти като оловото или негови съединения, които не се фотодотират в халкогенидните стъкла. Чувствителни към Pb^{+2} мембрани със сравнително хомогенно разпределение могат да се изработят само чрез термично отгряване на слоеве, получени при едновременно изпарение на отделните компоненти върху ротираща подложка.

2. Изследвани са електрохимичните характеристики на различните видове мембрани, въз основата на които са уточнени съставите, притежаващи оптимални параметри (чувствителност, време за отговор, концентрационна и рН граница на приложимост, обобщени на фигура III.37 и в таблица III.6, и селективност в присъствие на чужди йони (таблица III.7)). Беше намерено, че:

- Йон селективните мембрани $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ и $\text{As}_2\text{S}_3(\text{As}_2\text{Se})_3/\text{Ag}/\text{Cu}$ имат висока чувствителност към Ag^+ и Cu^{+2} (за концентрации до 10^{-6} M), късо време на отговор и добра селективност в присъствие на чужди йони. Получените сензори имат параметри близки до тези цитирани от други автори за устройства с мембрани с подобен състав.

- Йон селективните мембрани $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Pb}(\text{PbS}$ или PbI_2) имат значително по-лоши електрохимични характеристики, близки до характеристиките на разработвани от други автори мембрани с поликристална структура.



Фигура III.37. Калибровъчни криви за мембрани Ag^+ , Cu^{+2} и Pb^{+2} йони ($\text{pK} = -\lg C_{\text{M}^{+z}}$)

Таблица III.6. Електрохимични параметри на типовете мембрани

Мембрана	Ag-As-S	Cu-Ag-As-S	Cu-Ag-As-Se	Pb-Ag-As-S	PbS-Ag-As-S
Към йон	Ag^+	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Pb^{2+}
Чувствителност (mV/pK)	50-56	23-29	23-29	~ 30	~ 26
Време за отговор (min)	<1	<1	<1	~ 5	~ 5
Граница на приложимост (M)	1.10^{-6}	1.10^{-5}	1.10^{-6}	1.10^{-4}	1.10^{-5}

Таблица III.7. Коефициенти на селективност за мембрани с оптимален състав

Чужд йон	$\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$	$\text{Cu}_{29}\text{Ag}_8(\text{As}_2\text{S}_3)_{63}$	$\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{11}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{58}$
	$\lg K_{\text{Ag}^+, \text{Me}^{+z}}$	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$	$\lg K_{\text{Cu}^{+2}, \text{Me}^{+z}}$
Na^+	-3.24	-2.45	-2.04
Pb^{+2}	-3.05	-1.64	-1.65
Zn^{+2}	-4.22	-1.89	-2.09
Cr^{+3}	-	-1.25	-1.23
Fe^{+3}	-3.32	-0.67	-1.75
Cu^{+2}	-2.30	-	-

• ЛИТЕРАТУРА

1. Bratov, N. Abramova, A. Ipatov, *Analytica Chimica Acta* **678** (2) (2010) p.149.
2. T. Baker, I. Trachtenberg, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) p.571.
3. Jasinski, I. Trachtenberg, G. Rice, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) p.363
4. Yu . G. Vlasov, E. A. Bychkov, *Solid State Ionics* **14** (1984) p.329.
5. G. Vlasov, E. A. Bychkov, A. V. Legin, *Talanta* **41** (1994) p.1059
6. Jasinski, I. Trachtenberg, *Anal. Chem.* **44** (1972) p.2373.
7. Jasinski, I. Trachtenberg, *J. Electrochem. Soc.* **120** (7) (1973) p.1169.
8. Jasinski, I. Trachtenberg, *Anal. Chem.* **45** (7) (1973) p.1277.
9. Schubert, M.J. Schöning, C. Schmidt, M. Siegert, St. Mesters, W. Zander, P. Kordos, H. Lüth, A. Legin, Yu.G. Mourzina, B. Seleznev, Yu.G. Vlasov, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* **69** (7) (1999) p.803.
10. http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Solutions/Debye-H%C3%BCckel_Theory_of_Electrolytes.
11. <http://www.nico2000.net/DataSheets/glossary.html>
12. G. Robert, J.P. Malugani, A. Saida, *Solid state ionics* **3-4** (1981) p.311
13. E. Kazakova and Z. Borisova, *Fiz. Khim. Stekla* **6** (1980) p.424..
14. T.S. Rykova, Z.U. Borisova, AN. Pazin and L.A. Kalinina, *Fiz. Khim. Stekla* **6** (1980) 419
15. E. Kazakova and Z. Borisova, *Fiz. Khim. Stekla* **6** (1980) p.389
16. Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, *Ion-Selective Electr. Rev.* **9** (1987) p.5
17. M. Schöning, C. Schmidt, J. Schubert, W. Zander, S.Mesters, P. Kordos, H. Lüth, A. Legin, B. Seleznev, Y. G.Vlasov, *Sens. Actuators B* **68** (2000) p.254
18. Yu. Vlasov, E.A. Bychkov, E.A. Kazakova and Z.U. Borisova, *Zh. Anal. Khim.* **39** (1984) p. 452
19. Yu. Vlasov, E. Bychkov, B. Seleznev , *Sensors and Actuators B* **2** (1) (1990) p.43
20. W.Morf, *The principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport* New York: Elsevier (1981)
21. A. Buroff, Ph.D. Thesis, Sofia (1980)
22. A. Buroff, P. Simidchieva, K. Kolev, R. Stoycheva, *Proc. ICPS, Rochester* 1978, p. 243.
23. A.Legin, E.Bychkov, Yu. Vlasov, *Sensors and Actuators B* **15-16** (1993) p.184,.
24. Kazakova, E.A. PhD Thesis, Leningrad University, Leningrad (1980)
25. Yu. Vlasov, E. Bychkov, B. Seleznev, *Sensors and Actuators B* **2** (1) (1990) p.23
26. M. Neshkova, E Pancheva, *Electroanalysis*, **81**(996) 557-564
27. K. Harshavardhan, K. Krishna and K. J. Rao, *Journal of Materials Science* **20** (9)(1985) p.3253
28. Y. Tarantov, Yu. Vlasov, Y. Mesentsev, Y. Averyanov, *Sens. Actuators B* **1** (1990) p.390

29. A.E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids* **35–36** (1980) p.999
30. N. Tohge, M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **80** (1986) p.550.)
31. Yu.G.Vlasov E.A. Bychkov and A.M. Medvedev, Copper ion selective electrodes based on Cu-Ag-As-Se glasse. In Ion Eexchange and Ionometry (rus) vol 5, Editor: B.P.Nikolski, Leningrad University Press, Leningrad , p.130 (1986)
32. Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov, and A.M. Medvedev, *Analytica Chimica Acta* **185** (1986) p.137
33. A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Talanta* **23** (9) (1976) p.661
34. Yu.G. Vlasov, *Fresenius J. Anal. Chem* **335** (1989) p.92,
35. M. Popescu, F. Sava, A. Lorinczi, A. Velea, M. Leonovici, S. Zamfira, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*. **11** (11) (2009) p. 1586
36. A. Fitzgerald and C. McHardy, *Surf. Sci.* **162** (1985) p.568
37. M. Sopinskyy and M. Kostyshin, *J. of Optoelectronics and Advanced materials* **3** (2) (2001) p.411
38. J.Phillps in: Proc. Intern. Symp. "Physics Latent Image Form. Silver Halide", Singapore, 297, 1984
39. M.J.Schöning, Yu.G.Mourzina, J.Schubert, W.Zander, A.V.Legin, Yu. G.Vlasov, H.Lüth, *Sensors and Actuators B*, **78** (2001) p.273
40. J. Schubert, M. J. Schöning, Y. G. Mourzina, A. Legin, Y. G.Vlasov, W. Zander, H. Lüth, *Sensors and Actuators B* 2001, 76, 327.
41. Yu. G.Vlasov, E.A.Bychkov, 5th Symposium on Ion-Selective Electrodes Motrafüred, 1988, Pergamon Press, Oxford Akademiai Kiadoq Budapest 1989, p.243
42. Y. Mourzina, M. Schöning, J. Schubert, W. Zander, A. V.Legin, Y. G. Vlasov, P. Kordos, H. Lüth, *Sens. Actuators B* **71** (2000) p.13.
43. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, JEOL, Tokyo, 1982, ed: T. Sckine, Y. Nagasawa, M. Kudoh, I.Sakai, A.Parkes, J.Geller, A. Mogami, K.Hirata
44. M.Seah, Practical Surface Analysis, V.1., John Wiely & Sons (1990) p.202

ПРИНОСИ

- Разработен е нов метод за получаване на йон селективни мембрани, чувствителни към метални йони, посредством фотодотиране или отгряване на тънки слоеве от халкогенидни стъкла и съответните допанти.
- Методът е **изключително гъвкав, лесен за осъществяване и съвместим със съвременните силициеви планарни технологии**, което го прави многообещаващ за приложение при производството на сензори.
- Получените чрез фотодотиране със сребро и мед мембрани от $\text{Ag}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$, $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-(x+y)}$ с оптимални състави, се отличават с висока чувствителност към сребърни и медни йони, бърз отговор и добра селективност в присъствие на чужди йони.
- Получените, чрез отгряване на съвмесно изпарени слоеве от арсенов сулфид, сребро и олово (или PbS или PbI_2), мембрани са чувствителни в присъствие на оловни йони и показват характеристиките близки до тези на мембраните с поликристална структура, разработвани от други автори.

Списък с пълно библиографско описание на публикуваните статии, включващи резултати от дисертацията

1. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., **A Cu sensitive ion-selective membrane based upon photo-doped vacuum evaporated chalcogenide layers**, *Thin Film Materials and Devices -Development in Science and Technology*, ed. J. Marshal, N. Kirov, A. Vavrek, J. Maud, World Scientific, Singapore, ISCMP, Varna, Bulgaria, Sep. 1-4 (1998) pp. 501-504
2. Tomova, R., Assa, J., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., **AsS and AgI thin layers as ion sensitive membranes**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **260** (3) (1999) pp. 195-198
3. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., **Copper-doped vacuum evaporated chalcogenide layers as sensitive ion-selective membranes**, *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269** (2000) pp. 985-988
4. Tomova, R., Spasov, G., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., **Thin-film sensors based on evaporated chalcogenide glasses**, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **14** (10-12) (2003) pp. 843-845
5. Tomova, R., Spasov, G., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., **AES study of ion-selective membranes based on chalcogenide glasses**, *Proc. 17th European Conference on Solid State Transducers (Eurosensors XVII)*, Portugal, 21st-24th September 2003, pp.103-106.
6. R. Tomova, G. Spasov, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, **AES Study of Ion-selective Membranes Based on Chalcogenide Glasses**, *J.Non-Cryst. Solids*, **338-340**, pp. 582-585, 2004

Участия в конференции

1. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., Dissolution of As_2S_3 evaporated layers - an electrochemical study, -9th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP), September 9-13, 1996 Varna Bulgaria
2. Tomova, R., Assa J., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., As_2S_3 and AgI thin layers as ion sensitive membranes, *17th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors - Science and Technology (ICAMS 17)*; August 25-29; 1997, Budapest, Hungary
3. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., Proc. A Cu Sensitive ion-selective membrane based upon photo-doped vacuum evaporated chalcogenide layers, *10th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP)*, Varna, Bulgaria, 31Aug.- 4 Sept., 1998
4. Tomova, R., Spasov, G., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., Copper-doped vacuum evaporated chalcogenide layers as sensitive ion-selective membranes, *17th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Structures (ICAMS-18)*; August 23-27; 1999, Snowbird, USA
5. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., Lead-doped vacuum evaporated chalcogenide layers as sensitive ion-selective membranes, *11th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP)*, 3rd-8th Sept ,2000 Varna, Bulgaria
6. Tomova R., Stoycheva-Topalova Rл, Buroff A., Radeva E., Angelov T., Plasma polymer coated thin film of chalcogenide glass for Cu^{+2} sensors, *Nanoscience & Nanotech.'01 November 30- December 1, 2001, Sofia, Bulgaria*
7. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., Thin-film sensors based on evaporated chalcogenide glasses, *12th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP)*, invited keynote paper, 3rd-8th Sept., 2002, Varna, Bulgaria
8. Tomova, R., Spasov, G., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., AES study of ion-selective membranes based on chalcogenide glasses, *20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS 20) Campos do Jordão, S.P., Brazil August 25-29, 2003*
9. Tomova, R., Spasov, G., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A, Cu-ion-selective membranes based on chalcogenide glasses, *Eurosensors XVII Conf., September 21-24, 2003 Guimarães, Portugal*
10. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A., Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses, *13th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP)*, 1rd-5th Sept., 2004 Varna, Bulgaria
11. Tomova, R., Stoycheva-Topalova, R., Buroff, A, Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses, *3rd International Symposium on Irradiation Induced Phenomena in Chalcogenide, Oxide and Organic Thin Films: Tryavna, BULGARIA: JUN 15-19, 2005*

Списък с пълно библиографско описание на забелязаните цитати

2. R. Tomova, J.Assa, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, **As₂S₃ and AgI Thin Layers as Ion Sensitive membranes**, *J. Non-Cryst. Solids*, **260**, pp.195-198, 1999

1. Irina Humenyuk, **Development des microcapteurs chimiques chemfet's pour l'analyse de l'eau**, These D, Institut National des sciences appliques de Toulouse, 2005

2. P. Petkov, **Multicomponent germanium chalcogenide glasses**, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **4** (3), pp.747 - 750, 2002

3. M.J.Schöning, J.P.Klook, **About 20 years of silicon-based thin-film sensors with chalcogenide glass materials for heavy metal analysis: Technological aspects of fabrication and miniaturization**, *Electroanalysis*, **19**, pp. 2029-2038, 2007

4. P.Ewen, **Applications of the Photodissolution Effect in Chalcogenide Glasses in A.Kolobov, Photoinduced metastability in amorphous semiconductors**, Wiley-VCH, GmbH&Co, KGaA, p.365-382, 2003

5. Zuzana Gerna, **Thin Films of Ge-As-S system preparing by spin coating technique, Thesis Work**, Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical technology, University of Pardubice, p.37, 2009

6. Monika Turek aus Rybnik, **Nachweis von Cyanid und Schwermetallen mittels Chip-basierter Chemo- und Biosensoren**, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) dem Fachbereich Pharmazie der Philipps-Universität Marburg, p. 16, 2010

3. R. Tomova, G.Spasov, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, **Copper-doped vacuum evaporated chalcogenide layers as sensitive ion-selective membranes**, *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269**, pp. 985-988, 2000

7. Petkov P., *J Optoelectron. ADV M* **4**, 747-750 (2002); **Multicomponent germanium chalcogenide glasses**

8. V.Vassilev, S.Boycheva, **Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes**, *Talanta*, **67**, pp. 20-27 (2005)

9. Zhang H., Du P., Weng W., Han G., **Influence of doping on Fe³⁺ sensitive films of Ge-Sb-Se-Fe(Ni)**, *J.Vac.Sci. Tech.*, **25**, pp. 61-63, 2005

10. Men H., Wu G. L., Li X. Y. Wang P., **Experimental studies on Chalcogenide glass Sensors**, *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, **19**, pp.1015-1019, 2006

11. Baranovski S. (Ed.), *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*, John Wiley & Sons, Ltd. (2006): Hamon Y., P. Vinatier, **Applications of Ion Transport in Disordered Solids: Electrochemical Micro-ionics**, p. 403-443

12. M.J.Schöning, J.P.Klook, **About 20 years of silicon-based thin-film sensors with chalcogenide glass materials for heavy metal analysis: Technological aspects of fabrication and miniaturization**, *Electroanalysis*, **19**, pp. 2029-2038, 2007

13. A.Kolobov, **Photoinduced metastability in amorphous semiconductors**, Wiley-VCH, GmbH&Co, KGaA, 2007, 22 Applications of the Photodissolution Effect in Chalcogenide Glasses,p.382
14. P.Petkov, Y.Nedeva, E.Lilov, **Direct current conductivity in thin glassy (GeSe₄)_{1-x} Gax films**, *Nanoscience&Nanotechnology* **7**, eds. E.Balabanova, I.Dragieva, Heron Press, Sofia, 2007, pp. 93-96
15. Monchev B., P.Petkov, V.Boev, T.Petkova, **Optical Behaviours of Novel amorphous Ge-S-AgJ Layers**, *Materials Science Forum*, **567-568**, pp. 201-204, 2008
16. Мончев Б. П. „Съкла от системата Ge-S-Agl – получаване, свойства, приложения”. Дисертация, ХТМУ – София, София (2007)
17. Zuzana Gerna, **Thin Films of Ge-As-S system preparing by spin coating technique**, Thesis Work, Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical technology, University of Pardubice, p.37, 2009
18. J.Tasseva, R.Todorov, Tz. Babeva, K.Petkov, **Structural and optical characterization of Ag photo-doped thin As₄₀Se_{60-x}Sex films for non-linear applications**, *Journal of Optics*, **12** (6), art. no. 065601, 2010
4. R. Tomova, R. Stoicheva - Topalova, A. Buroff, **Thin film sensors based on evaporated chalcogenide glasses**, *Journal of materials science - materials in electronics*, **14** (10-12), 2003, pp. 845-847
19. V.Vassilev, S.Boycheva, **Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes**, *Talanta*, **67**, pp. 20-27 (2005)
20. M.J.Schöning, J.P.Klook, **About 20 years of silicon-based thin-film sensors with chalcogenide glass materials for heavy metal analysis: Technological aspects of fabrication and miniaturization**, *Electroanalysis*, **19**, pp. 2029-2038, 2007
21. S.Baranowski, **Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics**, 2006, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications
22. C.Dohare, N. Mehta and A. Kumar, **Metal-induced effects on the glass transition kinetics of glassy Se₇₀Te₃₀ alloy**, *Phase Transitions* **84** (11-12) pp.1064-1074 (2011)
23. H.Boudouh, S. Guessasma,R. Essehli and A. Aissat, **Monte Carlo Simulation of Ion-Exchange Response of Copper Sulfide Ion Selective Electrode for Metal Pollutant Detection**, *J. Electrochem. Soc.* **159** (3) pp. D148-D154 (2012)
6. R. Tomova, G. Spasov, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, **AES Study of Ion-selective Membranes Based on Chalcogenide Glasses**, *J.Non-Cryst. Solids*, **338-340**, pp. 582-585, 2004
24. M.J.Schöning, J.P.Klook, **About 20 years of silicon-based thin-film sensors with chalcogenide glass materials for heavy metal analysis: Technological aspects of fabrication and miniaturization**, *Electroanalysis*, **19**, pp. 2029-2038, 2007
25. Monchev, B., Petkov, P., Boev, V., Petkova T., **Optical behaviors of novel amorphous Ge - S - Agl layers**, *Materials Science Forum*, **567-568**, pp. 201-204, 2008