

О ВОЗМОЖНОСТИ ОДНОВРЕМЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ АКЦЕПТОРНЫХ И ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

В.М.Демидович, Г.Б.Демидович, В.Р.Карибьянц, С.Н.Козлов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899, Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 26 марта 1994 г.)

В связи с экологическими проблемами значительный интерес представляет поиск новых возможностей обнаружения тяжелых органических примесей в жидких средах. Особую трудность представляет проблема одновременной регистрации в жидкой среде молекул разных типов (электроакцепторных и электронодонорных), так как обычно электрофизическими методами удается зарегистрировать лишь результат суммарного (частично скомпенсированного) действия таких молекул. В настоящей работе показано, что система полупроводник-электролит предоставляет уникальную возможность обнаружить присутствие в жидкой среде одновременно донорных и акцепторных молекул.

Поскольку хорошим растворителем для большинства органических веществ является спирт, то в работе в качестве электролита использовался 0.01*N* раствор КВг в абсолютном этиловом спирте. Полупроводниковый электрод изготавливался из высокоомного монокристаллического германия *n*-типа (с удельным сопротивлением 20–30 Ом·см), отсчетный электрод — из пассивированной платины. Перед постановкой в экспериментальную ячейку поверхность германия тщательно обезжиривалась и обрабатывалась в перекисном травителе. Измерения проводились методом эффекта поля в электролите с использованием пилообразного напряжения частотой 0.1 Гц и амплитудой 0.3 В. Помимо переменного “тестирующего” напряжения между полупроводниковым кристаллом и платиновым электродом подавалось постоянное смещение, позволяющее задавать нужную область электродных (и соответственно поверхностных) потенциалов полупроводника. Проводимость германиевого кристалла измерялась по балансной схеме, позволяющей избавиться от “паразитного” сигнала, связанного с протеканием небольшого поперечного тока через границу полупроводник-электролит. Все измерения сопровождалась регистрацией вольт-амперных характеристик контакта германий-электролит с целью выявления области потенциалов, в которой выполняются условия корректного использования методики эффекта поля в электролите [1]. Все приведенные ниже экспериментальные данные относятся именно к этой области. Измерения выполнены при комнатной температуре.

На рис. 1 показаны типичные зависимости поверхностного потенциала германия ψ_s , рассчитанные из данных по проводимости с учетом поправки на снижение подвижности носителей заряда вблизи поверхности полупроводника [2], от постоянной составляющей электродного

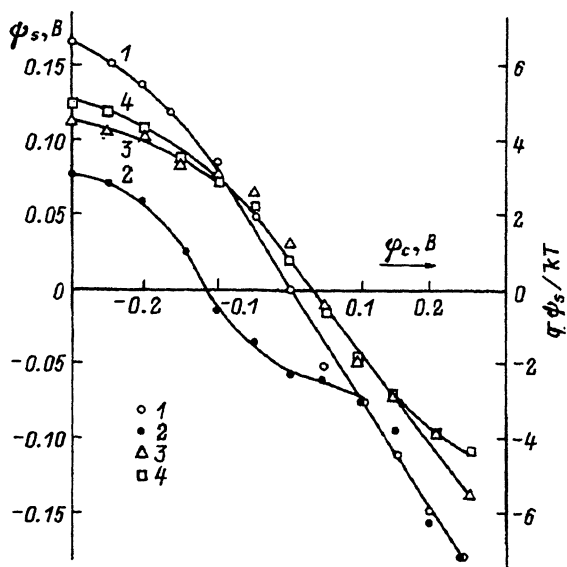


Рис. 1. Зависимости поверхностного потенциала от электродного потенциала германия в исходном состоянии (1), после добавления в раствор электролита парабензохинона (2), затем дифениламина (3, 4).

Концентрация в растворе молекул *n*-БХ 10^{16} см^{-3} (2-4), ДФА — 10^{15} см^{-3} (3), 10^{17} см^{-3} (4).

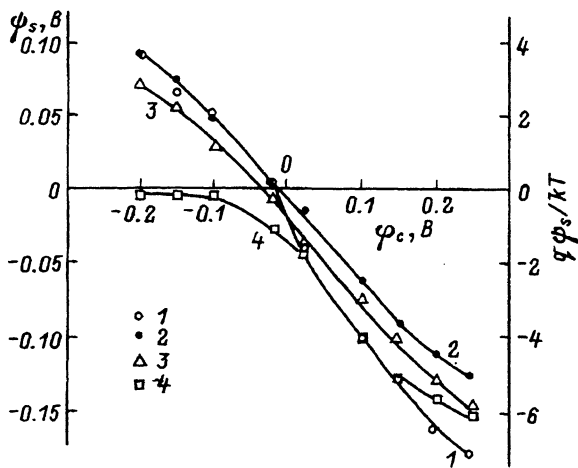


Рис. 2. Зависимости поверхностного потенциала от электродного потенциала германия в исходном состоянии (1), после добавления в раствор электролита дифениламина (2), затем парабензохинона (3, 4).

Концентрация в растворе молекул ДФА 10^{17} см^{-3} (2-4); *n*-БХ — 10^{15} см^{-3} (3), 10^{17} см^{-3} (4).

потенциала φ_c .¹ В исходном состоянии (в отсутствие примесных органических молекул в спиртовом электролите) эта зависимость близка к линейной, причем $|\Delta\psi_s| \approx |\Delta\varphi_c|$, что свидетельствует о низкой плотности поверхностных электронных состояний полупроводника и отсутствии макроскопического окисного слоя. При длительном выдерживании образца в растворе электролита на поверхности германия формируется тонкий окисный слой, на котором падает часть разности потенциалов между исследуемым и отсчетным электродами; в этих условиях $|\Delta\psi_s| < |\Delta\varphi_c|$ (кривая 1 на рис. 2). После введения в раствор электролита молекул парабензохинона (*n*-БХ) наблюдается заметное смещение зависимости $\psi_s(\varphi_c)$ вниз по оси поверхностных потенциалов в области $\varphi_c < 0$ (кривая 2 на рис. 1). По-видимому, это обусловлено возникновением адсорбционных электронных состояний

¹ Знак электродного потенциала соответствует знаку напряжения на германии.

акцепторного типа в верхней половине запрещенной зоны полупроводника. При положительных поверхностных потенциалах германия часть этих состояний накапливает отрицательный заряд, что вызывает увеличение падения потенциала в слое Гельмгольца [3]. При $\varphi_c > 0$ адсорбционные электронные состояния находятся в нейтральной форме и не влияют на падение потенциала в слое Гельмгольца. Из величины дополнительного падения напряжения в слое Гельмгольца в области отрицательных электродных потенциалов можно заключить, что концентрация адсорбционных состояний на поверхности германия достигает в указанных условиях $\sim 10^{12}$ см⁻².

Для выяснения возможности регистрации донорных молекул на "фоне" акцепторной примеси в раствор, содержащий *n*-БХ, добавлялось небольшое количество дифениламина (ДФА). Полученная после этого зависимость $\psi_s(\varphi_c)$ заметно отклонялась от исходной в области положительных электродных (отрицательных поверхностных) потенциалов германия, что можно интерпретировать как появление на границе полупроводник-электролит адсорбционных состояний донорного типа, энергетические уровни которых расположены в нижней половине запрещенной зоны германия. Кроме того, наблюдалось существенное уменьшение величины эффекта от ранее адсорбированных на поверхности полупроводникового электрода молекул *n*-БХ (при $\varphi_c < 0$), что, видимо, свидетельствует о частичном вытеснении молекул *n*-БХ с границы раздела полупроводник-электролит молекулами ДФА. При увеличении концентрации донорных молекул в растворе обе отмеченные тенденции несколько усиливались (рис. 1, кривые 3 и 4), однако всегда сохранялось заметное отличие зависимостей $\psi_s(\varphi_c)$ от исходной при электродных потенциалах, соответствующих "проявлению" акцепторной ($\varphi_c < 0$) и донорной ($\varphi_c > 0$) примесей.

На рис. 2 показаны результаты эксперимента, в котором адсорбция молекул на поверхности германия, контактирующей с электролитом, проводилась в обратном порядке: сначала в раствор вводили молекулы ДФА, а затем *n*-БХ. Основные особенности явления в этом случае сохранялись — регистрировались изменения характера зависимостей $\psi_s(\varphi_c)$ в отмеченных ранее областях чувствительности к донорным и акцепторным молекулам, а также наблюдался эффект частичного вытеснения примеси — "пионера" с поверхности полупроводника при вторичной адсорбции. Можно предполагать, что адсорбция акцепторных и донорных молекул происходит на одних и тех же активных центрах поверхности, степень заполнения которых разными молекулами зависит от соотношения их концентраций в растворе. Роль таких центров могут, в частности, выполнять амфотерные дефекты типа оборванных связей $\equiv \text{Ge}\cdot$, способные как отдавать, так и принимать электроны. Подчеркнем, что, несмотря на частичное вытеснение молекул разных типов с поверхности полупроводника, из характера зависимостей $\psi_s(\varphi_c)$ в большинстве случаев можно извлечь информацию о присутствии в растворе как донорных, так и акцепторных молекул одновременно.

Список литературы

- [1] Козлов С.Н. // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 10. С. 1614.
- [2] Новотоцкий-Власов Ю.Ф. // Тр. ФИАН СССР. 1969. Т. 48. С. 3.
- [3] Демидович В.М., Демидович Г.Б., Карибьянц В.Р., Козлов С.Н. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 5. С. 37-40.