

03;05.2;06.1;11

©1994

## ОБНАРУЖЕНИЕ АКЦЕПТОРНЫХ И ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

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

Система полупроводник-электролит весьма перспективна для использования в качестве химического сенсора [1]. Однако обычно, если в анализируемой среде присутствуют одновременно акцепторные и донорные молекулы, электрофизические проявления этих молекул взаимно компенсируются (полностью или частично). В настоящей работе показано, что задание рабочей области электродных потенциалов позволяет "настроиться" на обнаружение отдельно акцепторных или донорных молекул, присутствующих в растворе электролита.

В качестве модельной системы для изучения влияния адсорбции акцепторных (пара-бензохинона, *n*-БХ) и донорных (дифениламина, ДФА) молекул на зарядовое состояние границы раздела фаз использовалась система германий-спиртовой электролит. Монокристаллы германия *n*-типа с удельным сопротивлением 20–30 Ом·см перед постановкой в экспериментальную ячейку обрабатывались в перекисном травителе. Электролит изготавливался на базе абсолютного этилового спирта (0.1*N* раствор КВг). Необходимая постоянная величина электродного потенциала германия относительно платинового электрода задавалась внешним источником напряжения. Одновременно между германиевым и платиновым электродами прикладывалось переменное "пилообразное" напряжение частотой 0.1 Гц и амплитудой 0.25 В. Изменения проводимости германиевого кристалла регистрировались по схеме, обеспечивающей компенсацию "паразитного" сигнала, возникающего из-за протекания тока утечки через границу полупроводник-электролит. Измерения проводимости проводились после установления стационарного состояния границы раздела германий-электролит (10–15 мин при каждом значении постоянной составляющей электродного потенциала). Во всех экспериментах регистрировались вольт-амперные характеристики контакта полупроводник-электролит с целью анализа корректности расчетов поверхностного потенциала полупроводникового электрода из данных по его проводимости [2]. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

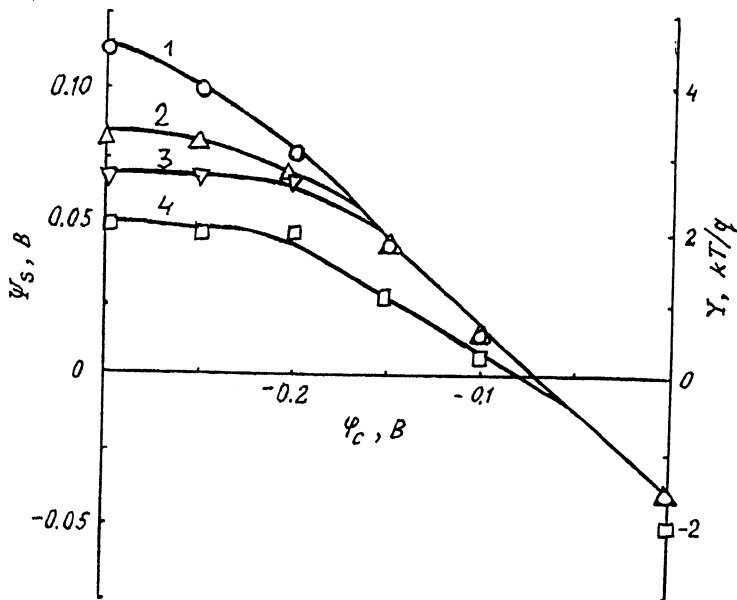


Рис. 1. Зависимости поверхностного потенциала германия от постоянной составляющей электродного потенциала в исходном состоянии (1) и после добавления в раствор электролита молекул *n*-БХ (2-4). Концентрация *n*-БХ в растворе,  $\text{см}^{-3}$ : 0 (1),  $10^{14}$  (2),  $10^{15}$  (3),  $10^{17}$  (4).

На рис. 1 показаны типичные зависимости потенциала поверхности полупроводникового электрода  $\Psi_s$ , вычисленного по известной методике [3], от постоянной составляющей электродного потенциала германия относительно платины  $\varphi_c$ . В исходном состоянии (в отсутствии тестируемых молекул в растворе электролита) зависимость  $\Psi_s(\varphi_c)$  в широком диапазоне электродных потенциалов близка к линейной (см. кривую 1). При добавлении в раствор электролита молекул *n*-БХ по мере увеличения их концентрации зависимости  $\Psi_s(\varphi_c)$  все более отклоняются от исходной в области отрицательных электродных потенциалов ( $\varphi_c \leq -0.15$  В). При одном и том же значении электродного потенциала поверхностный потенциал германия в присутствии молекул *n*-БХ смещается в сторону отрицательных значений (т.е. молекулы *n*-БХ на границе германий-электролит, как и на границе германий-газовая фаза [4], создают акцепторные электронные состояния). Заметная чувствительность системы германий-электролит к "примесным" молекулам *n*-БХ реализуется при концентрации *n*-БХ в растворе  $N_a \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$

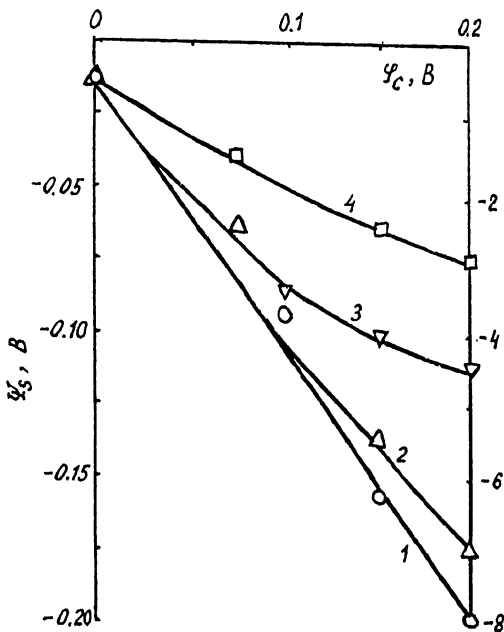


Рис. 2. Зависимости поверхностного потенциала германия от постоянной составляющей электродного потенциала в исходном состоянии (1) и после добавления в раствор электролита молекул ДФА (2-4). Концентрация ДФА в растворе,  $\text{см}^{-3}$ : 0 (1),  $10^{15}$  (2),  $10^{16}$  (3),  $10^{17}$  (4).

(0.166 мкмоль/л).\* При достаточно высоких концентрациях *n*-БХ в электролите ( $N_a \geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) уменьшение электродного потенциала германия ниже  $\varphi_c < -0.2 \text{ В}$  не сопровождается существенным сдвигом поверхностного потенциала полупроводника (уровень электрохимического потенциала “вязнет” в поверхностных состояниях, созданных адсорбированными молекулами *n*-БХ). С другой стороны, в области электродных потенциалов  $\varphi_c > -0.1 \text{ В}$  присутствие в растворе электролита молекул *n*-БХ никак не сказывается на характере зависимости  $\Psi_s(\varphi_c)$ .

Аналогичные данные, полученные при постепенном увеличении в растворе электролита концентрации молекул ДФА, представлены на рис. 2. Видно, что в этом случае присутствие “примесных” молекул в электролите проявляется только в области положительных электродных потенциалов, а порог чувствительности системы германий-

\* В газовой фазе таким концентрациям соответствует парциальное давление  $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт.ст.}$

спиртовой электролит к молекулам ДФА составляет приблизительно  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (1.66 мкмоль/л).

Таким образом, в системе полупроводник-электролит появляется принципиальная возможность обнаружения присутствия в растворе акцепторных и донорных "примесных" молекул.

### Список литературы

- [1] *Seiyama T.* In: Chem. Sensor Technology. Amsterdam: Elseiver, 1988. V. 1. P. 1-13.
- [2] *Козлов С.Н.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. В. 10. С. 1614.
- [3] *Новотоцкий-Власов Ю.Ф.* // Тр. ФИАН СССР. М.: ФИАН, 1969. Т. 48. С. 3-75.
- [4] *Козлов С.Н., Новотоцкий-Власов Ю.Ф., Киселев В.Ф., Шаронов В.М.* // ФТП. 1970. Т. 4. В. 2. С. 356-358.

Московский государственный  
университет им. М.В.Ломоносова

Поступило в Редакцию  
20 сентября 1993 г.

---