

УДК 535.37

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК

*Г. М. Бурлак, Л. Н. Вилинская*

Государственная академия строительства и архитектуры,  
ул. Дидрихсона 4, Одесса, Украина, 65029. тел. 8 (048) 7 -206-743.

### ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК

*Г. М. Бурлак, Л. Н. Вилинская*

**Аннотация.** Приведены результаты экспериментального изучения влияния рН электролита на интенсивность люминесценции полупроводниковых пленок в контакте с электролитом. Показана возможность создания люминесцентных сенсоров перекиси водорода на основе полупроводниковых пленок.

**Ключевые слова:** люминесценция, сенсоры, растворы электролита

### ВПЛИВ ПЕРЕКИСУ ВОДНЮ НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК

*Г. М. Бурлак, Л. Н. Вилінська*

**Анотація.** Наведено результати експериментального вивчення впливу рН електроліту на інтенсивність люмінесценції напівпровідникових плівок в контакті з електролітом. Показано можливість створення люмінесцентних сенсорів перекису водню на основі напівпровідникових плівок.

**Ключові слова:** люмінесценція, сенсоры, розчини електроліту

### THE INFLUENCE OF PEROXIDE HYDROGEN ON INTENSITY OF SEMICONDUCTOR FILMS LUMINESCENCE

*G. Byrlak, L. Vilinskaya*

**Abstract.** The results of experimental studying influence of electrolyte pH on intensity of a luminescence of semiconductor films in electrolyte are presented. The opportunity of creation of luminescent sensors of peroxide hydrogen on the basis of semiconductor films is shown.

**Keywords:** luminescence, sensors, electrolyte

Ранее [1] показано влияние природы электролита на интенсивность свечения ряда люминофоров в контакте с электролитом. Известно [2], что оксидные пленки алюминия перспективны для разработки сенсоров с высокой механической и термической стабильностью. Выбор  $H_2O_2$  в качестве растворенной примеси в воде обусловлен его перспективным с экологи-

ческой и экономической точек зрения использованием как окислителя многих органических веществ [3]. Представляет интерес выяснить влияние концентрации перекиси водорода растворенной в водных растворах на интенсивность люминесценции некоторых люминофоров, погруженных в эти растворы.

В качестве основы люминесцентного сен-

сора использовались люминесцентные структуры  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и полупроводниковые пленки  $\text{CdS}$ . Оксидные пленки алюминия, получались электрохимическим окислением алюминиевой фольги в водном растворе (0,5-1%) щавелевой кислоты. Напряжение формовки составляло 30-70 В, время формовки 40-90 минут, что позволяло получать пленки толщиной 30-50 мкм. Одним из электродов к пленке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  служила алюминиевая фольга. В качестве второго электрода использовались слои  $\text{SnO}_2$ , нанесенные на окисную пленку методом пиролиза  $\text{SnCl}_4$  [4]. Полупроводниковые пленки  $\text{CdS}$  напылялись в квазизамкнутом объеме на стеклянную подложку с проводящим слоем  $\text{SnO}_2$ . Используемый метод позволял получать слои крупнозернистые и с развитой поверхностью.

Поскольку интенсивность люминесценции была незначительной, то к образцам прикладывалось переменное напряжение с амплитудным значением недостаточным для возбуждения электролюминесценции, но обеспечивающее поступление ионов электролита к поверхности полупроводника. Предварительно определялась интенсивность люминесценции рассматриваемых люминофоров в определенных (фоновых) электролитах. В качестве фонового электролита использовался 3% водный раствор  $\text{NaCl}$ . После этого в электролите создавалась концентрация перекиси водорода. Измерялись изменения интенсивности люминесценции под влиянием перекиси водорода в температурном интервале  $5 \div 80$  °С. Люминесценция регистрировалась фотоумножителем, работающим в интегральном режиме.

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности свечения пленок  $\text{CdS}$  в электролите от напряжения при различных концентрациях перекиси водорода. Установлено, что добавление в электролит перекиси водорода при концентрациях порядка от  $10^{-11}$  до  $10^{-3}$  моль/л приводит к уменьшению интенсивности люминесценции пленок  $\text{CdS}$ . Порог чувствительности уменьшается с ростом температуры и при комнатной температуре составляет  $10^{-11}$  моль/л. Наблюдаемая зависимость может быть объяснена тем, что добавление перекиси водорода приводит к изменению соотношения концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в электролите, т.е. происходит понижение величины рН, что в свою очередь приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

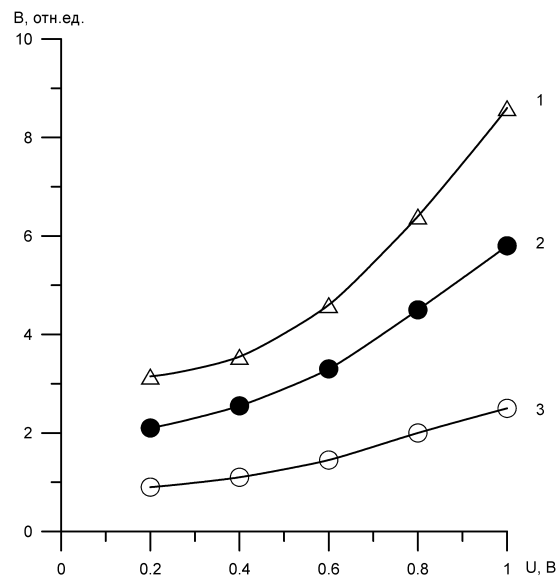


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения пленок  $\text{CdS}$  от напряжения в электролитах с различной концентрацией перекиси водорода: 1 — фоновый электролит (3% водный раствор  $\text{NaCl}$ ), 2 —  $10^{-7}$  моль/л, 3 —  $10^{-3}$  моль/л.

На рис. 2 представлены зависимости яркости свечения пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CdS}$  от величины водородного показателя (рН) среды. Зависимость  $V=V(\text{pH})$  для сульфида кадмия и оксида алюминия представляет собой кривую с максимумом, который расположен при  $\text{pH}=7$  (рис.2, кривая 1, кривая 2 соответственно).

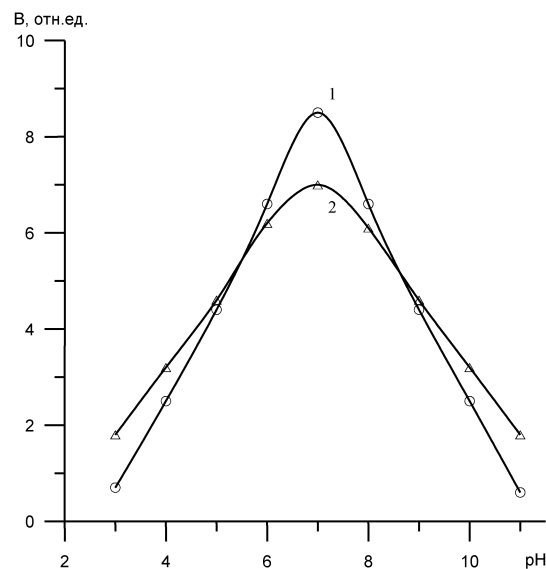


Рис. 2. Зависимость яркости свечения от величины рН электролита: 1 —  $\text{CdS}$ ; 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Зависимости  $V=V(\text{pH})$ , проходящую через максимум можно объяснить следующим образом. К поверхности исследуемой пленки пос-

тупают ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Так как из-за существования неоднородности поверхности пленки (например, пленка окиси алюминия) ионы  $Al^{3+}$  и гидроксильных групп  $OH^-$ , могут создаваться различные изолированные гидроксильные центры, которые имеют в свою очередь, различную локальную плотность заряда [5]. Аналогично происходит и взаимодействие ионов  $O^{2-}$  и  $H^+$ . Было установлено [1], что на гидратированной поверхности окиси алюминия ион-радикалы  $OH^-$  и  $H^+$  создают систему примесных уровней, соответственно выполняющих функции заполненных электронами ловушек и акцепторов с локализованными на них дырками, энергетическое расстояние которых от соответствующих зон составляет величину от 0.1 до 1 эВ.

Поступающие из электролита ионы  $H^+$  адсорбируются на имеющих отрицательный заряд атомах серы поверхности пленки  $CdS$  или на атомах кислорода в случае пленки  $Al_2O_3$ . В результате взаимодействия между люминофором и адсорбированными ионами  $H^+$  происходит заброс электронов из валентной зоны на адсорбированные уровни и образование дырок в валентной зоне (Рис.3, переход 1). Свободная дырка захватывается на центры свечения, приводя к изменению зарядового состояния последнего (Рис.3, переход 2) и далее происходит десорбция нейтральных радикалов  $H$ .

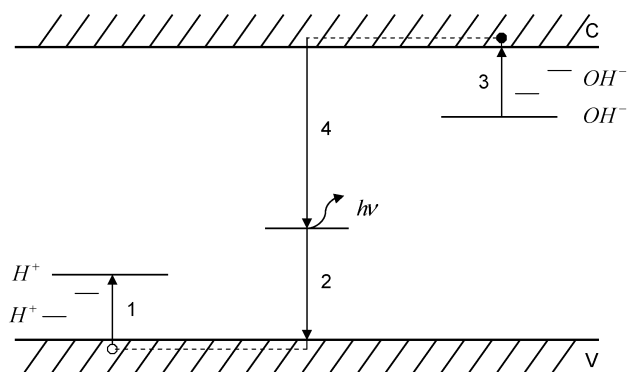


Рис. 3. Электронные переходы при возбуждении люминесценции пленок сульфида кадмия в электролитах.

Поступающие из электролита ионы  $OH^-$  адсорбируются на выступающих на поверхности фосфора и имеющих избыточный положительный заряд атомах  $Al$  для пленок  $Al_2O_3$ . В результате взаимодействия между адсорбированными  $OH^-$  — группами и твердым телом может происходить заброс электрона с примесного центра в зону проводимости (Рис.3, переход 3).

Нейтральный радикал  $OH$  десорбируется с поверхности, а образовавшийся свободный электрон захватывается на центр свечения с измененным зарядовым состоянием (Рис.3, переход 4), где рекомбинирует с излучением света.

Таким образом, в связи с тем, что за свечение ответственны в равной мере как ионы  $H^+$ , так и  $OH^-$ , то при малых значениях  $pH$  (при  $pH < 7$ ), когда концентрация ионов  $OH^-$  значительно меньше чем  $H^+$ , свечение определяется концентрацией ионов, которых меньше, то есть  $OH^-$ , и с ростом  $pH$  яркость свечения увеличивается. При больших значениях  $pH$  (при  $pH > 7$ ), когда концентрация  $H^+$  значительно меньше  $OH^-$ , интенсивность свечения обуславливается концентрацией ионов  $H^+$ , и яркость свечения с увеличением величины  $pH$  уменьшается. Очевидно, в этом случае зависимость  $V = V(pH)$  должна проходить через максимум, что в действительности и наблюдается.

Таким образом, показано влияние концентрации перекиси водорода растворенной в водных растворах на интенсивность люминесценции некоторых люминофоров, погруженных в эти растворы. Приведенные результаты позволяют создать сенсоры для измерения концентрации перекиси водорода в водных растворах.

### Литература

1. Михо В.В., Денисова Г.М., Тоцкая А.В. Исследование люминесценции пленок  $Al_2O_3$  в электролите // Химическая физика — 1992. — Т.11, №9. — С. 1232-1234.
2. Куданович О.Н., Полевская Л.Г. Разработка сенсоров с использованием микроэлектронной технологии на основе анодного оксида алюминия // 3-я Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка й мікросистемні технології" (СЕМСТ-3), 2-6 червня 2008 г, Одеса — С.295.
3. Покуца А.П., Заборовский А.Б., Максим Д.С. Каталитический распад  $H_2O_2$  в гидрофильных растворителях: кинетический аспект // Журнал прикладной химии — 2007. — Т.80. Вып. 11 — С.1797 — 1800.
4. Micho V.V., Vilinskaya L.N., Koleboshin V.Ya. Phenomena arising by interaction of metal oxide with water and ammonia vapours // Workshop sensors springtime in Odessa. Satellite of EVROSENSORS, Satellite of NEXUSPAN 29-30 may 1998, Odessa (Ukraine). — 50 p.
5. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973 — 176с.