

## Электрохимические вольт-амперные и вольт-фарадные измерения легированного бором монокристаллического алмаза в широком спектре электролитов

Л. И. Ивкин<sup>✉</sup>, Г. Е. Яковлев, А. В. Соломникова, В. И. Зубков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>✉</sup> ivkin.leonid2000@gmail.com

**Аннотация.** Представлены результаты систематического исследования электрохимического отклика немодифицированных монокристаллических алмазных пластин, легированных бором. Исследование проведено в широком спектре водных электролитов с различными значениями pH (от 0.85 до 13.59), включая биосовместимую среду – фосфатно-солевой буфер. Измерены вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики и фактор диссипации во всех используемых электролитах. Показана стабильность электрохимического отклика немодифицированного алмаза с примесью бора и наличие широкого потенциального электрохимического окна. Продемонстрировано влияние частоты тестового сигнала на измеряемые вольт-фарадные характеристики и рассчитываемую концентрацию основных носителей заряда. Полученные результаты подтверждают перспективность использования монокристаллического алмаза, легированного бором, как базовой платформы для создания стабильных электрохимических биосенсоров.

**Ключевые слова:** алмаз, легированный бором, электрохимия, вольт-амперные характеристики, вольт-фарадные характеристики, биосенсор

**Для цитирования:** Электрохимические вольт-амперные и вольт-фарадные измерения легированного бором монокристаллического алмаза в широком спектре электролитов / Л. И. Ивкин, Г. Е. Яковлев, А. В. Соломникова, В. И. Зубков // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2026. Т. 19, № 6. С. 18–29. doi: 10.32603/2071-8985-2026-19-6-18-29.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Благодарность:** Выражаем благодарность компании ООО «New Diamond Technology» (Санкт-Петербург) за предоставленные образцы.

**Финансирование:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-72-10082.

Original article

## Electrochemical Current-Voltage and Capacitance-Voltage Measurements of Boron-Doped Single-Crystal Diamond in a Wide Range of Electrolytes

L. I. Ivkin<sup>✉</sup>, G. E. Yakovlev, A. V. Solomnikova, V. I. Zubkov

Saint Petersburg Electrotechnical University, St Petersburg, Russia

<sup>✉</sup> ivkin.leonid2000@gmail.com

**Abstract.** Presents the results of a systematic study of the electrochemical response of unmodified single-crystal boron-doped diamond plates. The study was conducted in a wide range of aqueous electrolytes with various pH values (from 0.85 to 13.59), including a biocompatible medium – phosphate-buffered saline. The current-voltage, capacitance-voltage characteristics, and dissipation factor were measured in all electrolytes used. The stability of the electrochemical response of unmodified boron-doped diamond and the presence of a wide potential electrochemical window were demonstrated. The influence of the test signal frequency on the measured capacitance-voltage characteristics and the calculated concentration of free charge carriers

were demonstrated. The obtained results confirm the prospects of single-crystal boron-doped diamond as a basic platform for creating stable electrochemical biosensors.

**Keywords:** boron-doped diamond, electrochemistry, current-voltage characteristics, capacitance-voltage characteristics, biosensor

**For citation:** Electrochemical Current-Voltage and Capacitance-Voltage Measurements of Boron-Doped Single-crystal Diamond in a Wide Range of Electrolytes / L. I. Ivkin, G. E. Yakovlev, A. V. Solomnikova, V. I. Zubkov // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2026. Vol. 19, no. 6. P. 18–29. doi: 10.32603/2071-8985-2026-19-6-18-29.

**Conflict of interest.** The authors declare no conflicts of interest.

**Acknowledgments:** We would like to express our gratitude to New Diamond Technology LLC (St. Petersburg) for providing the samples.

**Funding:** The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation no. 25-72-10082.

**Введение.** Электрохимические биосенсоры являются одним из наиболее активно развивающихся направлений аналитической химии и биомедицинской диагностики благодаря высокой чувствительности, возможности миниатюризации и совместимости с водными биологическими средами [1], [2]. Ключевыми требованиями к материалам электродов для таких систем служат химическая и электрохимическая стабильность, воспроизводимость отклика, биосовместимость и минимальная зависимость сигнала от параметров среды – pH и ионный состав электролита [3]. Нарушение этих условий приводит к изменениям сигнала, ухудшению воспроизводимости и усложнению интерпретации результатов при измерениях в биологических средах.

Алмаз, легированный бором (boron-doped diamond, BDD), рассматривается как перспективный материал в качестве электрода для применения в электрохимическом анализе и биосенсорике. Алмаз – это широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 5.47$  эВ при 300 К, что обуславливает крайне низкую собственную концентрацию носителей заряда. Легирование алмаза бором приводит к формированию акцепторного уровня с энергией ионизации  $\sim 0.37$  эВ, при этом диапазон внедренной концентрации бора определяет переход электрофизических свойств алмаза от полупроводниковых (с низкой проводимостью) к квазиметаллическим [4]. Уникальные свойства алмаза (в том числе легированного бором) включают высокую электрохимическую стабильность, низкий уровень фоновых токов, широкое электрохимическое окно, химическую инертность и устойчивость к коррозии [5]–[7] и позволяют использовать его для работы в агрессивных и биологических средах. BDD-электроды демонстрируют хорошую

биосовместимость и используются для работы с белками и нуклеиновыми кислотами [8], [9].

Большинство работ, представленных в мировой литературе, фокусируется на изучении свойств поликристаллических и/или функционализированных (с гидрогенизированным поверхностным слоем) BDD-электродов [10], [11], не предоставляя при этом полной картины стабильности базового интерфейса BDD в различных условиях. Отдельные свойства немодифицированных BDD-электродов подробно изучались в некоторых электролитах [12], [13], однако на сегодняшний день в литературе не представлены систематические исследования зависимости электрохимического отклика от широкого диапазона электролитов и значений pH, особенно с акцентом на биосовместимые среды.

Серьезное развитие технологии роста алмаза позволяет в настоящее время получать монокристаллические образцы размерами до 1 см с широким диапазоном *in situ* внедренной примеси бора [14], при этом электрохимические свойства таких образцов еще слабо изучены. С практической точки зрения критически важно понять поведение монокристаллических BDD в таких биосовместимых электролитах с высокой ионной силой и сложным ионным составом, как фосфатно-солевой буфер (Phosphate buffered saline, PBS), который широко используется при работе с биомолекулами [15], [16]. Электродный материал в таких средах должен сохранять стабильное электрохимическое окно, демонстрировать низкие потери и отсутствие паразитных фарадеевских процессов, а также иметь минимальную чувствительность к вариациям состава раствора. В электрохимических измерениях это должно проявляться в стабильности регистрируемых вольт-амперных

(ВАХ) и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) в широком диапазоне pH, минимальной зависимости от природы аниона при одинаковой ионной силе и в преимущественно емкостном характере отклика исследуемого материала.

**Постановка задачи.** Цель настоящей работы – провести систематические исследования электрохимического отклика немодифицированных электродов на основе легированного бором монокристаллического алмаза в водных электролитах с широким диапазоном значений pH, включая биосовместимые среды.

**Описание исследуемых образцов.** Исследовались пластины монокристаллического алмаза, вырезанные из кристаллов алмаза, выращенных методом высоких давлений и температур (1500 °C, 5.5 ГПа) в ООО «New Diamond Technology» (Сестрорецк, Санкт-Петербург). Легирование бором происходило в процессе роста кристаллов. В таком процессе примесь бора по-разному встраивается в различные грани растущего кристалла и вырезаемые из кристаллов пластины получают многосекторными с различным уровнем легирования бора в секторах, что выражается в различной интенсивности их окраски синим цветом [17].

Для предварительной оценки концентрации нескомпенсированной примеси бора ( $N_A - N_D$ ) в различных секторах использовалась инфракрасная (ИК) спектроскопия поглощения. Фотографии исследованных пластин представлены на рис. 1. Образец 1 (рис. 1, а) – многосекторная пластина монокристаллического алмаза с размерами 8 × 8 мм. В центральном прозрачном секторе (100) концентрация нескомпенсированной примеси бора менее предела чувствительности ИК-спектроскопии

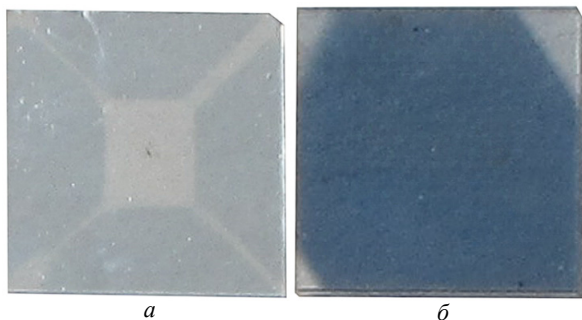


Рис. 1. Фотографии исследуемых образцов:  
а – образец 1 с размерами 8 × 8 мм;  
б – образец 2 с размерами 3 × 3 мм  
Fig. 1. Photographs of the studied samples:  
а – sample 1 with dimensions of 8 × 8 mm;  
б – sample 2 with dimensions of 3 × 3 mm

поглощения ( $N_A - N_D < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). В голубых секторах по бокам пластины  $N_A - N_D = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Образец 2 (рис. 1, б) – многосекторная пластина монокристаллического алмаза с размерами 3 × 3 мм с более высокой степенью легирования бором ( $N_A - N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

**Использованные метод и оборудование.** Исследование отклика образцов в электролитических средах проводилось на установке ECV Pro (Nanometrics, США). Установка позволяет измерять ВАХ, фактор диссипации, ВФХ образцов с электролитическим контактом в диапазоне напряжений от –10 до 10 В. Ранее авторы провели большое количество измерений концентрационных профилей основных носителей заряда (ОНЗ) по глубине различных материалов и структур, которые рассчитывались из вольт-фарадных характеристик в соответствии с методикой, описанной в статье [18]. Отработанный на данной установке способ электрохимических измерений полупроводниковых пластин с размерами от 1 см предполагает формирование омического контакта на поверхности образца, применяя эвтектический сплав или импульсное вжигание металлических измерительных зондов, что отлично работает в случае различных полупроводниковых материалов и структур, например Si, GaAs [19], GaN [20], SiC.

Исследуемые здесь алмазные пластины имеют принципиальные отличия от ранее изученных образцов: объемное легирование, малые размеры, многосекторность, огромное собственное сопротивление объема образца. Эти особенности требуют адаптации существующих способов формирования контактов (в особенности, омического) и проведения электрохимических экспериментов. Разработанный авторами рецепт измерения алмазных пластин предполагает размещение алмазной пластины в измерительной ячейке продемонстрированным на рис. 2, а способом. Образец приклеивается на диэлектрическую подложку (чаще всего из ситалла) с помощью токопроводящего клея на основе серебра (silberleitlack). Этот клей также выполняет функцию формирования омического контакта к образцу, который далее выводится к зондам установки. На другую сторону объемнолегированной алмазной пластины подается капля электролита через электрохимическую ячейку, тем самым формируя выпрямляющий (шотковский) контакт. Такое расположение контактов к образцу называем «вертикальным».

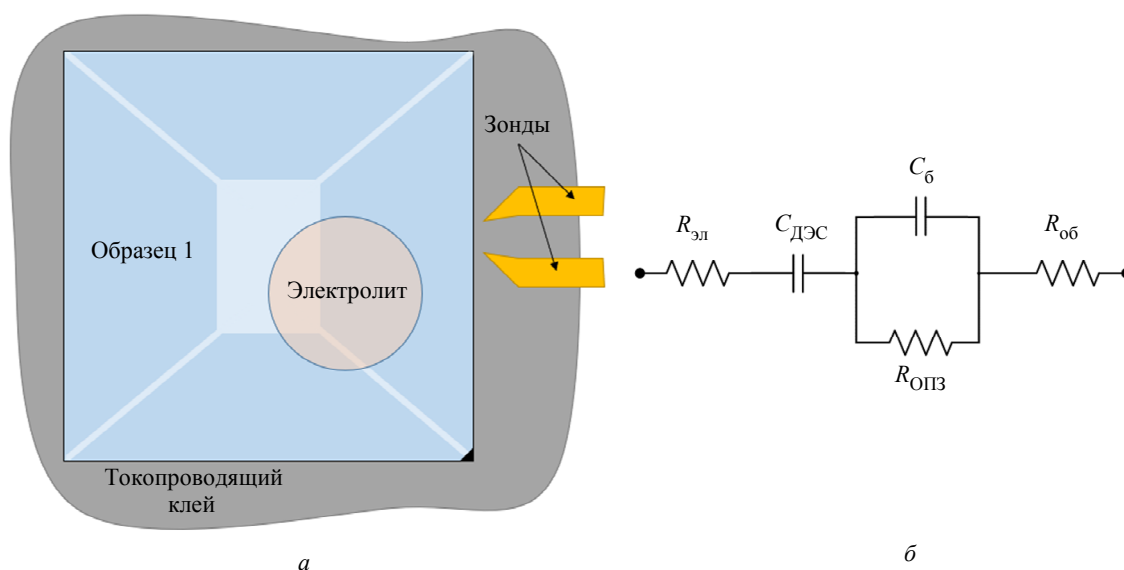


Рис. 2. *а* – расположение контактов при измерениях алмазных пластин; *б* – эквивалентная схема измерений  
 Fig. 2. *a* – arrangement of contacts during measurements of diamond plates; *b* – equivalent measurement circuit

Суть электрохимического метода измерений ВАХ и ВФХ сводится к регистрации отклика системы электролит–полупроводник на приложенное постоянное напряжение и переменный сигнал малой амплитуды (в случае измерения ВФХ). Для корректной интерпретации экспериментальных данных требуется построение эквивалентной схемы исследуемого интерфейса алмаз–электролит, которая позволяет учесть и оценить вклады различных элементов системы в общий электрохимический отклик, рис. 2, *б*. Наличие электролита вносит дополнительные элементы:  $R_{эл}$  – сопротивление электролита (как правило, может не учитываться ввиду низкого значения) и  $C_{дэс}$  – емкость двойного электрического слоя (ДЭС), в классическую трехкомпонентную эквивалентную схему, включающую в себя  $C_б$  – барьерную емкость,  $R_{опз}$  – сопротивление области пространственного заряда (ОПЗ) и  $R_{об}$  – сопротивление образца алмаза. Полная дифференциальная емкость интерфейса алмаз–электролит определяется суммарными вкладами емкости ОПЗ и двойного электрического слоя [21]. При умеренном легировании отклик определяется преимущественно емкостью ОПЗ, тогда как при более высоком легировании вклад емкости ДЭС становится сопоставимым или доминирующим [22]. Современные исследования интерфейса алмаз–электролит подтверждают, что при отсутствии функционализации поверхности его поведение в широком диапазоне потенциалов носит преимущественно емкостный характер.

Двойной электрический слой на границе раздела фаз формируется за счет перераспределения ионов в растворе при его контакте с полупроводником. Дифференциальная емкость двойного слоя определяется ионной силой, валентностью ионов, температурой и приложенным потенциалом. Однако в случае немодифицированного монокристаллического BDD плотность поверхностных функциональных групп мала, химическая реакционная способность поверхности низкая и специфическая адсорбция ограничена [23]. Это означает, что интерфейсный отклик носит преимущественно электростатический характер, а не химически-реакционный.

В растворах с различной природой анионов ( $Cl^-$ ,  $F^-$ , фосфатные буферы) изменение емкости возможно за счет изменения толщины диффузного слоя и степени экранирования, однако при сопоставимой ионной силе эти изменения должны быть ограничены [24]. Таким образом, для немодифицированного BDD изменение типа электролита при фиксированной ионной силе не должно приводить к существенному изменению формы ВФХ, сдвигу потенциала плоских зон и инициированию значительных фарадеевских процессов в пределах электрохимического окна [12]. Это критично, так как в электрохимических биосенсорах сигнал формируется вследствие изменения поверхностного заряда и появления дополнительного импедансного вклада при связывании биомолекул.

Исследование отклика образцов проводилось для 15 водных растворов электролитов, различающихся по своему составу и рН (от 0.85 до 13.59).

Далее представим результаты измерений в шести растворах:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 0.85$ ),  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{pH} = 6.7$ ), фосфатно-солевой буфер (PBS,  $\text{pH} = 7.41$ ),  $\text{NaF}$  ( $\text{pH} = 7.7$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 9.16$ ),  $\text{KOH}$  ( $\text{pH} = 13.59$ ), которые отражают все особенности электрохимического взаимодействия.

Измерения ВАХ проводились в диапазоне напряжений от  $-10$  В до  $10$  В с ограничением плотности тока до  $2 \text{ mA/cm}^2$ . ВФХ и фактор диссипации измерялись при 13 частотах тестового сигнала в диапазоне от 92 до 5555 Гц, амплитуда тестового сигнала составляла 100 мВ. Далее будут представлены результаты измерений на 5 частотах: 92, 555, 1111, 3333 и 5555 Гц. Также анализировались зависимости емкости, фактора диссипации и концентрации ОНЗ от частоты тестового сигнала и pH.

**Результаты и обсуждение.** На первом этапе были измерены вольт-амперные характеристики образцов при комнатной температуре с использованием различных электролитов. Результаты для образца 1 представлены на рис. 3.

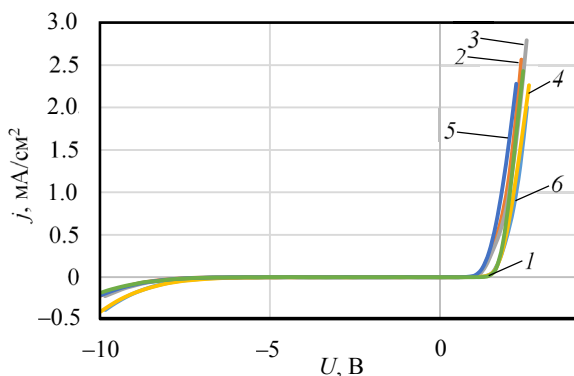


Рис. 3. ВАХ образца 1, измеренные в 6 различных электролитах: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 3 – PBS, 4 –  $\text{NaF}$ , 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6 –  $\text{KOH}$

Fig. 3. I-V characteristics of sample 1 measured in six different electrolytes: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 3 – PBS, 4 –  $\text{NaF}$ , 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6 –  $\text{KOH}$

Все измеренные ВАХ имеют вид, соответствующий ВАХ диодов Шоттки. У всех использованных электролитов регистрируется стабильный отклик и идентичные ВАХ с минимальными токами на уровне единиц микроампер в широком диапазоне напряжений от  $-7$  до  $1$  В с достижением плотности тока  $j = 2 \text{ mA/cm}^2$  при напряжении около  $2$  В. В данном случае область минимальных токов нельзя интерпретировать как потенциальное электрохимическое окно, так как отсутствие протекания тока в таком широком диапазоне напряжений объясняется не только химиче-

ской инертностью и электрохимической стабильностью алмаза, но и низкой проводимостью данного образца, связанной с малой степенью легирования бором.

Измеренные ВАХ для образца 2 (рис. 4) имеют качественно схожий вид с кривыми для образца 1, однако наблюдается существенно меньшая область минимальных токов от  $-0.8$  до  $0.5$  В. Данный образец легирован в большей степени, и его объемное сопротивление не служит ключевым лимитирующим фактором для начала протекания регистрируемого тока. Таким образом, указанный диапазон напряжений корректно рассматривать как потенциальное электрохимическое окно монокристаллической алмазной пластины, легированной бором до  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

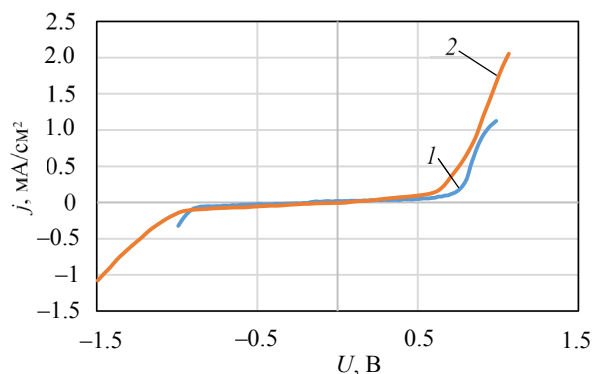


Рис. 4. ВАХ образца 2, измеренные в двух электролитах: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 – PBS

Fig. 4. I-V characteristics of sample 2 measured in two electrolytes: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 2 – PBS

Далее были измерены фактор диссипации и вольт-фарадные характеристики в области минимальных токов для образцов 1 (рис. 5, 6) и 2 (рис. 7, 8). Для образца 1 в выбранном диапазоне напряжений (от  $-6$  до  $0$  В) измеряемые параметры остаются стабильными во всех электролитах: фактор диссипации не превышает значения  $0.8$ , ВФХ имеют практически линейный вид, а значения измеренной емкости находятся в пределах до  $50 \text{ nF/cm}^2$ .

В случае образца 2 полученные характеристики демонстрируют схожие результаты на всех частотах. Фактор диссипации сохраняет минимальные значения в выбранном диапазоне напряжений (от  $-0.5$  до  $0.5$  В), а ВФХ имеют вид прямой линии с наклоном, соответствующим  $p$ -типу проводимости. По сравнению с образцом 1 измерения образца 2 демонстрируют на порядок большую емкость, что объясняется большей степенью легирования образца 2 [11], [16]. Как уже было

описано, измеряемая прибором емкость (электрохимический отклик) состоит из вкладов от двойного электрического слоя и области пространственного заряда полупроводникового образца. Примесь бора способствует увеличению концентрации активных центров на поверхности алмаза

[16], тем самым увеличивая емкостный отклик ДЭС. Уровень концентрации акцепторов также определяет ширину области пространственного заряда в емкостных измерениях [25], при этом при увеличении легирования ширина ОПЗ уменьшается, а емкость увеличивается.

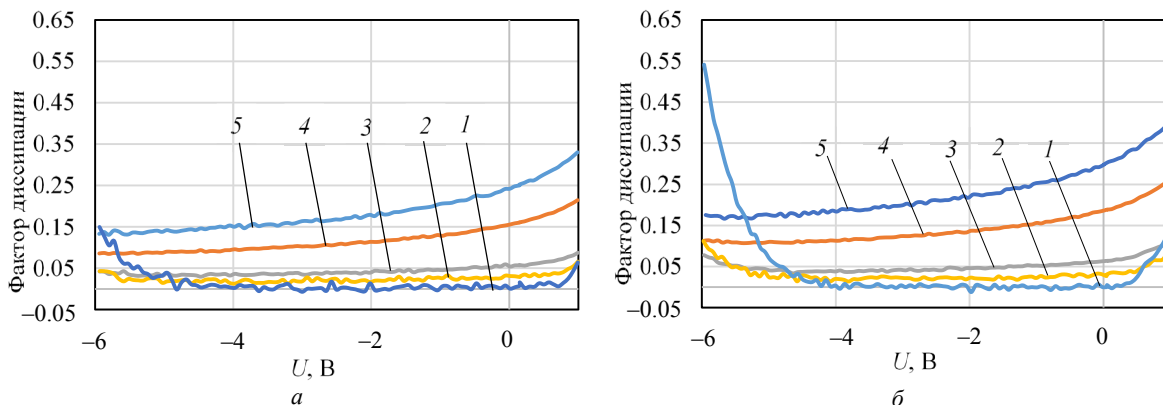


Рис. 5. Фактор диссипации образца 1 при измерениях в растворе: а – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – PBS на частотах:

1 – 92 Гц, 2 – 555 Гц, 3 – 1111 Гц, 4 – 3333 Гц, 5 – 5555 Гц

Fig. 5. Dissipation factor of sample 1 measured in solution: а – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – PBS at frequencies:

1 – 92 Hz, 2 – 555 Hz, 3 – 1111 Hz, 4 – 3333 Hz, 5 – 5555 Hz

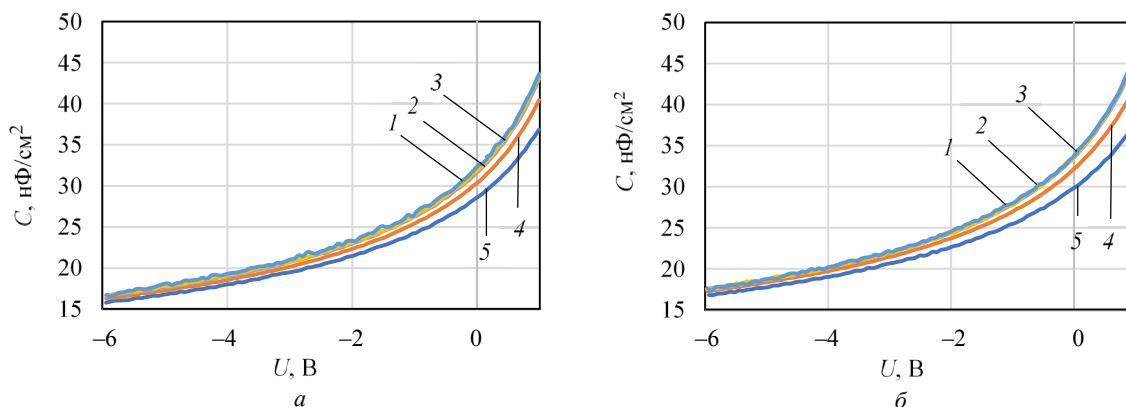


Рис. 6. ВФХ образца 1 при измерениях в растворе: а – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – PBS на частотах:

1 – 92 Гц, 2 – 555 Гц, 3 – 1111 Гц, 4 – 3333 Гц, 5 – 5555 Гц

Fig. 6. C-V characteristics of sample 1 measured in solution: а – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – PBS at frequencies:

1 – 92 Hz, 2 – 555 Hz, 3 – 1111 Hz, 4 – 3333 Hz, 5 – 5555 Hz

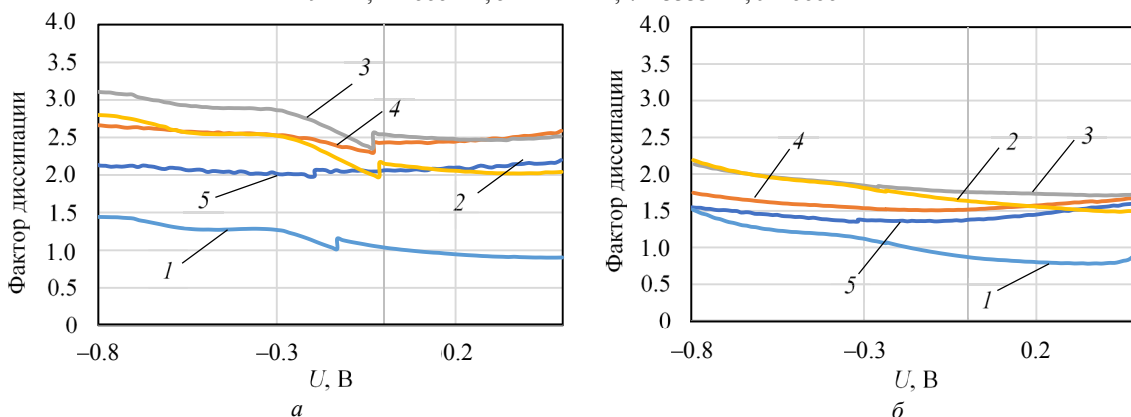


Рис. 7. Фактор диссипации образца 2 при измерениях в растворе: а – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – PBS на частотах:

1 – 92 Гц, 2 – 555 Гц, 3 – 1111 Гц, 4 – 3333 Гц, 5 – 5555 Гц

Fig. 7. Dissipation factor of sample 2 measured in solution: а – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – PBS at frequencies:

1 – 92 Hz, 2 – 555 Hz, 3 – 1111 Hz, 4 – 3333 Hz, 5 – 5555 Hz

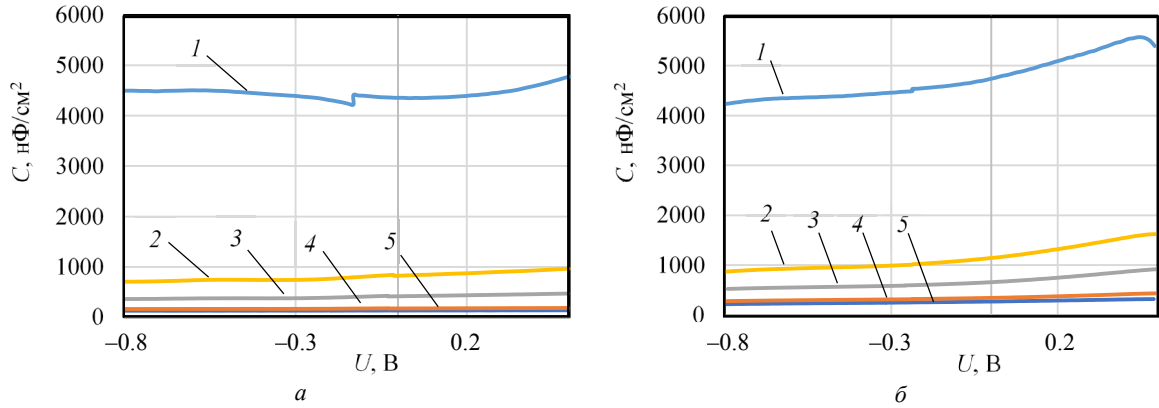


Рис. 8. ВФХ образца 2 при измерениях в растворе: а –  $H_2SO_4$ ; б – PBS на частотах:

1 – 92 Гц, 2 – 555 Гц, 3 – 1111 Гц, 4 – 3333 Гц, 5 – 5555 Гц

Fig 8. C-V characteristics of sample 2 measured in solution: а –  $H_2SO_4$ ; б – PBS at frequencies:

1 – 92 Hz, 2 – 555 Hz, 3 – 1111 Hz, 4 – 3333 Hz, 5 – 5555 Hz

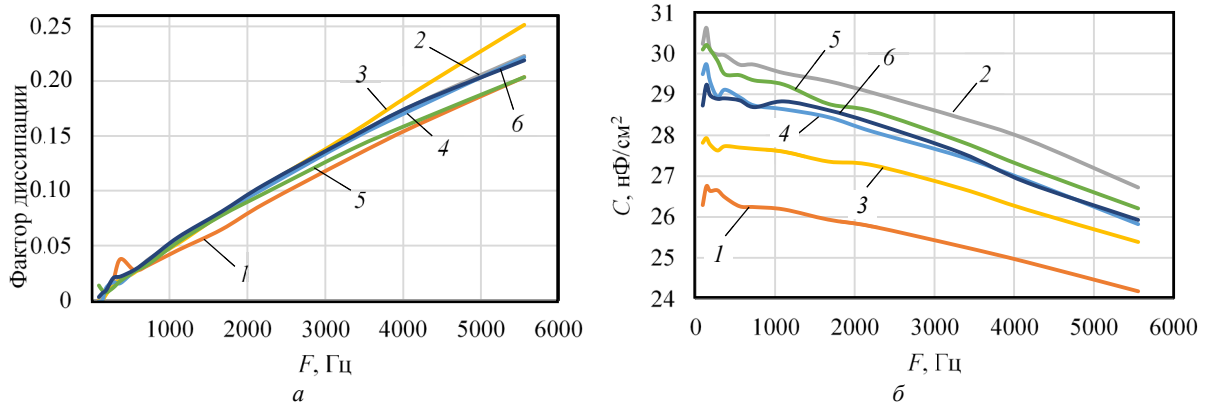


Рис. 9. Частотная зависимость измеряемых параметров образца 1: а – фактора диссипации; б – емкости; на примере шести использованных электролитов: 1 –  $H_2SO_4$ , 2 –  $NH_4F$ , 3 – PBS, 4 – NaF, 5 –  $Na_2SO_4$ , 6 – KOH

Fig. 9. Frequency dependence of the measured parameters sample 1: а – dissipation factor; б – capacitance; shown for the six electrolytes used: 1 –  $H_2SO_4$ , 2 –  $NH_4F$ , 3 – PBS, 4 – NaF, 5 –  $Na_2SO_4$ , 6 – KOH

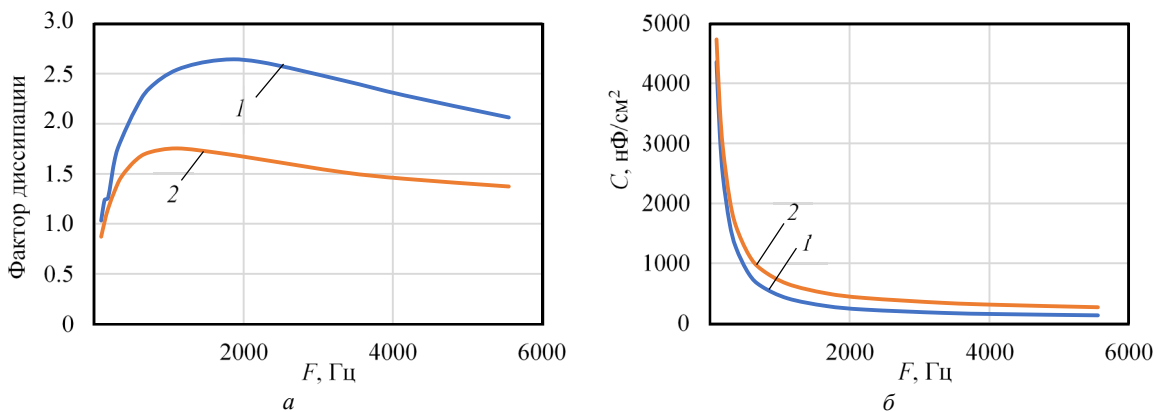


Рис. 10. Частотная зависимость измеряемых параметров образца 2: а – фактора диссипации; б – емкости в электролитах: 1 –  $H_2SO_4$ , 2 – PBS

Fig. 10. Frequency dependence of the measured parameters sample 2: а – dissipation factor; б – capacitance in electrolytes: 1 –  $H_2SO_4$ , 2 – PBS

Далее рассмотрим частотную зависимость фактора диссипации и емкости (рис. 9). В измерениях образца 1 наблюдалась явная частотная дисперсия характеристик: уменьшение емкости с увеличением частоты при одновременном росте фактора диссипации во всех использованных электролитах. Такой характер отклика объясняет-

ся двумя причинами. Во-первых, проявляется динамика двойного электрического слоя и поверхностных состояний: при низких частотах успевают происходить релаксация зарядов и химические реакции, а при высоких частотах отклик становится преимущественно емкостным. Во-вторых, при уменьшении частоты увеличива-

ется степень ионизации примеси бора, что также приводит к повышению измеряемой емкости [4].

В случае образца 2 частотная зависимость фактора диссипации и емкости более ярко выражена и имеет сложный вид (рис. 10). Увеличение измеряемой емкости на низких частотах объясняется теми же причинами, что и для образца 1 с доминирующим вкладом от емкости ДЭС. Для исключения значительного влияния ДЭС и корректного выделения емкости самого образца необходимо проводить измерения на частоте тестового сигнала более 1 кГц.

На основе измеренных ВФХ была рассчитана концентрация основных носителей заряда образцов (рис. 11). В обоих случаях наблюдается зависимость концентрации ОНЗ от частоты тестового сигнала. В случае образца 1 с увеличением частоты концентрация медленно уменьшается и находится в пределах от  $2.91 \cdot 10^{16}$  до  $2.26 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  (рис. 11, а), что в большей мере связано с увеличением степени ионизации примеси бора в алмазе. Для второго образца наблюдается резкий рост концентрации на частотах ниже 1 кГц. Увеличение более чем на два порядка не может быть объяснено исключительно ростом числа ионизированных примесных центров. Оно обусловлено переходом от емкостного отклика ОПЗ к отклику ДЭС, что требует учета емкости  $C_{\text{ДЭС}}$  (рис. 2, б) при расчете концентрации ОНЗ в этом диапазоне частот. Корректные значения концентрации дырок определяются по измерениям ВФХ на частотах

тестового сигнала более 1 кГц и составляют  $(1-3) \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  (рис. 11, б).

Исходя из значений рассчитанных концентраций дырок, образец 2 можно рассматривать как BDD-электрод, в то время как концентрация ОНЗ, а следовательно, и проводимость образца 1 недостаточно высоки для этого.

Для анализа стабильности электрохимического отклика образца 1 были построены зависимости измеряемых характеристик от pH электролитов (рис. 12). Полученные данные демонстрируют отсутствие выраженной зависимости результатов измерений (электрохимического отклика) от кислотности электролита. Немодифицированная поверхность алмаза сохраняет химическую инертность в используемых растворах, включая биосовместимый раствор PBS, что подтверждается стабильностью измеряемых характеристик. Полученные результаты согласуются с литературными данными о том, что без модификации поверхности алмаз остается химически инертным и его электрохимический отклик не зависит от состава и pH электролита.

Отсутствие выраженной pH-чувствительности при измерениях ВАХ и ВФХ свидетельствует о том, что поверхность немодифицированного BDD обладает низкой плотностью кислотно-основных центров, способных реагировать на изменение протонной активности. Это свойство особенно важно для применения в биосенсорах, так как минимальная чувствительность базовой плат-

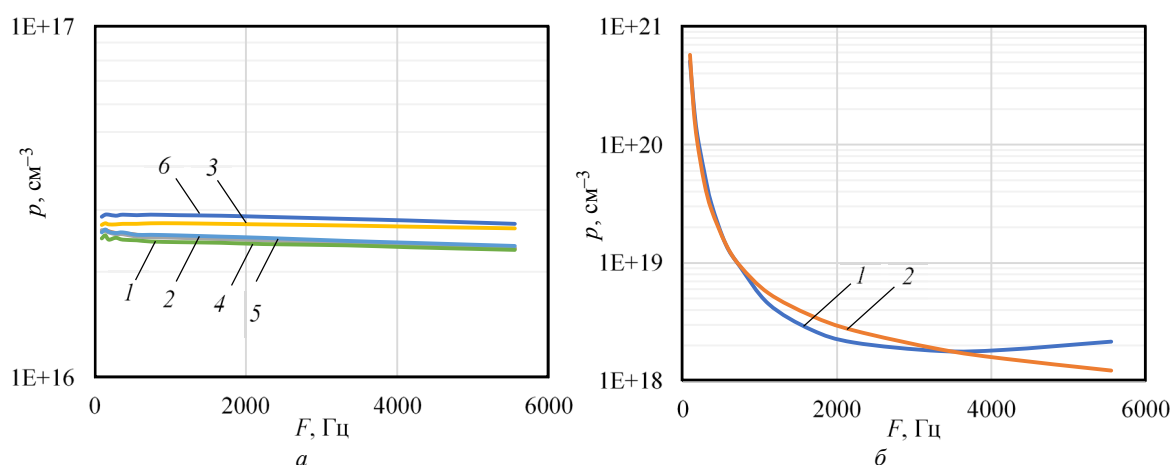


Рис. 11. Частотная зависимость концентрации ОНЗ, рассчитанная из измерений с использованием различных электролитов: а – образец 1: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 3 – PBS, 4 – NaF, 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6 – KOH; б – образец 2: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 – PBS

Fig. 11. Frequency dependence of the majority charge carrier concentration, calculated from measurements using different electrolytes: a – sample 1: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 3 – PBS, 4 – NaF, 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6 – KOH; б – sample 2: 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 – PBS

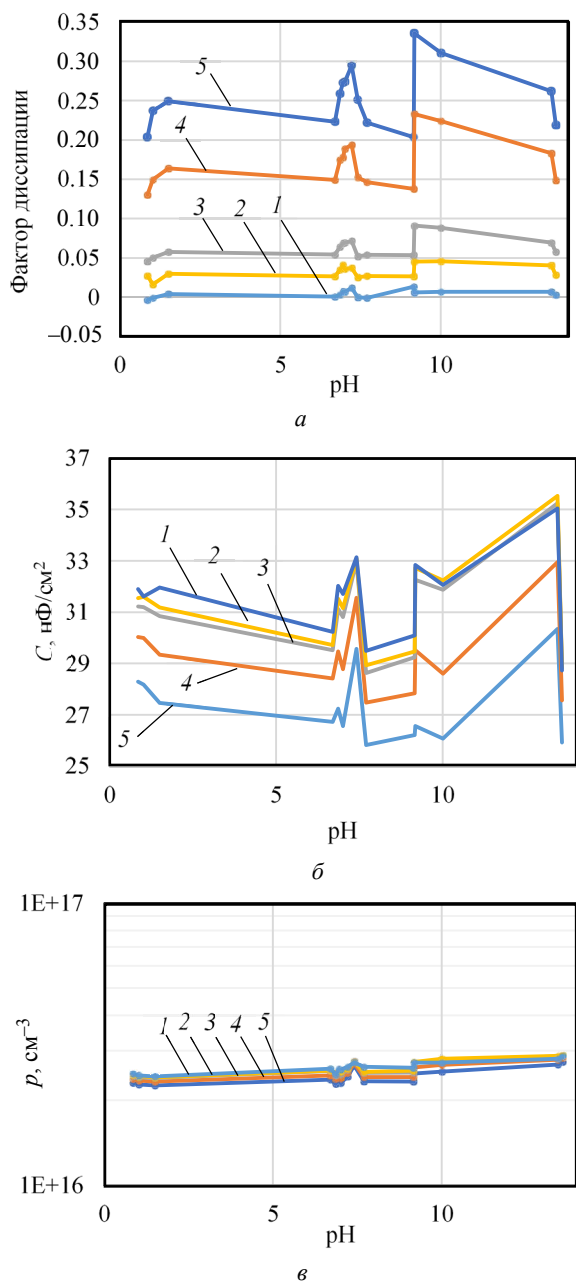


Рис. 12. Зависимости измеренных характеристик образца 1 от pH раствора: а – фактор диссипации; б – емкости, в – концентрация ОНЗ, на частотах: 1 – 92 Гц, 2 – 555 Гц, 3 – 1111 Гц, 4 – 3333 Гц, 5 – 5555 Гц  
 Fig. 12. Dependence of the measured characteristics of sample 1 on the solution pH: а – dissipation factor; б – capacitance; в – majority charge carrier concentration at frequencies: 1 – 92 Hz, 2 – 555 Hz, 3 – 1111 Hz, 4 – 3333 Hz, 5 – 5555 Hz

формы к pH препятствует изменению сигнала при измерениях в физиологических буферах и биологических жидкостях.

Измерения в PBS ( $\text{pH} \approx 7.4$ ) показали линейные и воспроизводимые ВФХ, низкий уровень фактора диссипации и широкое потенциальное электрохимическое окно без фарадеевских процессов. Таким образом, PBS не влияет на фундаментальные электрохимические свойства BDD, что позволяет интерпретировать любые последующие изменения сигнала после функционализации поверхности как эффекты, связанные именно с биохимическим взаимодействием, а не с изменением базовой электрохимической платформы.

**Заключение.** В данной статье проведено систематическое исследование электрохимического отклика монокристаллических алмазных пластин, легированных бором, с немодифицированной поверхностью в широком диапазоне электролитов. Оно показало, что электрохимический отклик немодифицированных BDD-электродов стабилен в широком диапазоне электролитов и pH, включая биосовместимую среду PBS. При этом сохраняются линейные ВФХ, низкий фактор диссипации и широкое потенциальное электрохимическое окно без проявлений фарадеевских процессов.

Стабильный электрохимический отклик BDD подтверждает его пригодность как базовой платформы для биосенсоров. Отсутствие выраженной pH-чувствительности и низкий фактор диссипации указывают на инертность интерфейса и минимизацию фоновых процессов, что важно для высокой воспроизводимости измерений. В совокупности эти результаты подтверждают, что немодифицированный BDD служит прочной платформой, пригодной для последующих шагов по функционализации поверхности, и устанавливает надежную базу для последующих исследований, направленных на разработку и создание высокоэффективных электрохимических биосенсоров.

#### Список литературы

1. Turner A. P. F. Biosensors: Sense and sensibility // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, no. 8. P. 3184–3196. doi: 10.1039/c3cs35528d.
2. Wang J. Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics // Biosensors and Bioelectron. 2006. Vol. 21, no. 10. P. 1887–1892. doi: 10.1016/j.bios.2005.10.027.
3. Boron doped diamond electrodes in flow-based systems / J. M. Freitas, T. da C. Oliveira, R. A. A. Munoz, E. M. Richter // Frontiers in Chem. 2019. Vol. 7. P. 190. doi: 10.3389/fchem.2019.00190.
4. Характеризация монокристаллического алмаза, легированного бором, электрофизическими методами (Обзор) / В. И. Зубков, А. В. Соломникова,

- А. В. Соломонов, А. В. Колядин, J. E. Butler // Журн. техн. физики. 2023. Т. 93, № 1. P. 5–28. doi: 10.21883/JTF.2023.01.54059.110-22.
5. Плесков Ю. В. Синтетический алмаз в электрохимии // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 5. P. 416.
6. Einaga Y. Diamond electrodes for electrochemical analysis // J. of Appl. Electrochem. 2010. Vol. 40, no. 10. P. 1807–1816. doi: 10.1007/s10800-010-0112-z.
7. Diamond for bio-sensor applications / C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang // J. of Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40, no. 20. P. 6443–6466. doi: 10.1088/0022-3727/40/20/S21.
8. Direct electrochemical oxidation of proteins at conductive diamond electrodes / M. Chiku, T. A. Ivandini, A. Kamiya, A. Fujishima, Y. Einaga // J. of Electroanal. Chem. 2008. Vol. 612, no. 2. P. 201–207. doi: 10.1016/j.jelechem.2007.09.027.
9. Erratum: DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates / W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell, L. M. Smith, R. J. Hamers // Nature Materials. 2003. Vol. 2, № 63. P. 2003. doi: 10.1038/nmat809.
10. Surface electronic properties of H-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes / C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Watanabe // Phys. Status Solidi (A) Appl. and Materials Sci. 2006. Vol. 203, no. 13. P. 3273–3298. doi: 10.1002/pssa.200671401.
11. Macpherson J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, no. 5. P. 2935–2949. doi: 10.1039/c4cp04022h.
12. Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes / M. C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. D. Koppang, J. E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. W. Strojek, G. M. Swain // Analyt. Chem. 2000. Vol. 72, no. 16. P. 3793–3804. doi: 10.1021/ac0000675.
13. Электрохимическое поведение нового электродного материала – компакта из легированного бором синтетического алмаза / Ю. В. Плесков, М. Д. Кротова, В. В. Елкин, Е. А. Екимов // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 1. С. 3. doi: 10.7868/S0424857016010084.
14. Nondestructive morphology and impurity content study of the large-sized high-pressure high-temperature single-crystal multisectoral IIb diamond plate for microelectronic applications / A. Solomnikova, G. Yakovlev, I. Klepikov, A. Koliadin, V. Zubkov // Phys. Status Solidi – Rapid Research Lett. 2025. Vol. 19, no. 5. P. 2400393. doi: 10.1002/pssr.202400393.
15. Poghossian A., Schöning M. J. Capacitive field-effect eis chemical sensors and biosensors: A status report // Sensors (Switzerland). 2020. Vol. 20, no. 19. P. 1–32. doi: 10.3390/s20195639.
16. Luo D., Wu L., Zhi J. 2-Dimensional micro-network of boron-doped diamond film: Fabrication and electrochemical sensing application // Chem. Communications. 2010. Vol. 46, no. 35. P. 6488–6490. doi: 10.1039/c0cc01511c.
17. Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds / V. Zubkov, A. Solomnikova, A. Koliadin, J. E. Butler // Materials Today Communications. 2020. Vol. 24. P. 100995. doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.100995.
18. Яковлев Г. Е., Фролов Д. С., Зубков В. И. Диагностика полупроводниковых структур методом электрохимического вольт-фарадного профилирования // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87, № 1. С. 35–44. doi: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-35-44.
19. Sobolev S. M., Yakovlev G. E. Simulation of the concentration profiles of GaAs LED and HEMT heterostructures // J. of Phys.: Conf. Series. IOP Publishing Ltd, 2019. Vol. 1199, № 1. doi: 10.1088/1742-6596/1199/1/012036.
20. Yakovlev G., Zubkov V., Solomnikova A. Active and buffer layers of GaN HEMT: ECV profiling and 2DEG calculation // Materials Research Innovations. 2019. Vol. 24, no. 7. P. 402–408. doi: 10.1080/14328917.2019.1688559.
21. Peter L. M. Semiconductor electrochemistry // Photoelectrochem. Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices. 2016. P. 3–40. doi: 10.1007/978-3-319-29641-8\_1.
22. Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode / T. Watanabe, T. K. Shimizu, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Kawai, Y. Einaga // Diamond and Related Materials. 2010. Vol. 19, no. 7–9. P. 772–777. doi: 10.1016/j.diamond.2010.02.022.
23. Covalent modification of single-crystal diamond electrode surfaces / T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, A. Fujishima // J. of The Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, no. 1. P. E18. doi: 10.1149/1.1836130.
24. Electrochemical behavior of new electrode material: Compact of boron-doped synthetic diamond / Y. V. Pleskov, M. D. Krotova, V. V. Elkin, E. A. Ekimov // Russ. J. of Electrochem. 2016. Vol. 52, no. 1. P. 1–6. doi: 10.1134/S1023193516010079.
25. Зубков В. И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса. Санкт-Петербург: Элмор, 2007. 220 p.

#### Информация об авторах

**Ивкин Леонид Игоревич** – аспирант кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

E-mail: ivkin.leonid2000@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0004-5179-5517>

**Яковлев Георгий Евгеньевич** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

E-mail: GY@etu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7182-7561>

**Соломникова Анна Васильевна** – мл. науч. сотр. кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

E-mail: zubann@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5677-3609>

**Зубков Василий Иванович** – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

E-mail: vzubkovspb@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6830-6899>

#### Вклад авторов:

Ивкин Л. И. – проведение измерений, обработка результатов измерений, написание исходного текста.

Яковлев Г. Е. – идея научного исследования, постановка задач, редактирование исходного текста.

Соломникова А. В. – обработка и анализ результатов измерений, написание исходного текста.

Зубков В. И. – постановка задач, редактирование исходного текста.

#### References

1. Turner A. P. F. Biosensors: Sense and sensibility // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, no. 8. P. 3184–3196. doi: 10.1039/c3cs35528d.
2. Wang J. Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics // *Biosensors and Bioelectron.* 2006. Vol. 21, no. 10. P. 1887–1892. doi: 10.1016/j.bios.2005.10.027.
3. Boron doped diamond electrodes in flow-based systems / J. M. Freitas, T. da C. Oliveira, R. A. A. Munoz, E. M. Richter // *Frontiers in Chem.* 2019. Vol. 7. P. 190. doi: 10.3389/fchem.2019.00190.
4. Harakterizacija monokristalicheskogo almaza, legirovannogo borom, jelektrofizicheskimi metodami (Obzor) / V. I. Zubkov, A. V. Solomnikova, A. V. Solomonov, A. V. Koljadin, J. E. Butler // *Zhurn. tehn. fiziki.* 2023. T. 93, № 1. P. 5–28. doi: 10.21883/JTF.2023.01.54059.110-22. (In Russ.).
5. Pleskov Ju. V. Sinteticheskij almaz v jelektrohimii // *Uspehi himii.* 1999. T. 68, № 5. P. 416. (In Russ.).
6. Einaga Y. Diamond electrodes for electrochemical analysis // *J. of Appl. Electrochem.* 2010. Vol. 40, no. 10. P. 1807–1816. doi: 10.1007/s10800-010-0112-z.
7. Diamond for bio-sensor applications / C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang // *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40, no. 20. P. 6443–6466. doi: 10.1088/0022-3727/40/20/S21.
8. Direct electrochemical oxidation of proteins at conductive diamond electrodes / M. Chiku, T. A. Ivandini, A. Kamiya, A. Fujishima, Y. Einaga // *J. of Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 612, no. 2. P. 201–207. doi: 10.1016/j.jelechem.2007.09.027.
9. Erratum: DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates / W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell, L. M. Smith, R. J. Hamers // *Nature Materials.* 2003. Vol. 2, № 63. P. 2003. doi: 10.1038/nmat809.
10. Surface electronic properties of H-terminated diamond in contact with adsorbates and electrolytes / C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Watanabe // *Phys. Status Solidi (A) Appl. and Materials Sci.* 2006. Vol. 203, no. 13. P. 3273–3298. doi: 10.1002/pssa.200671401.
11. Macpherson J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research // *Phys. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, no. 5. P. 2935–2949. doi: 10.1039/c4cp04022h.
12. Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes / M. C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. D. Koppang, J. E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. W. Strojek, G. M. Swain // *Analyt. Chem.* 2000. Vol. 72, no. 16. P. 3793–3804. doi: 10.1021/ac0000675.
13. Jelektrohimicheskoe povedenie novogo jelektrodno-go materiala – kompakta iz legirovannogo borom sinteticheskogo almaza / Ju. V. Pleskov, M. D. Krotova, V. V. Elkin, E. A. Ekimov // *Jelektrohimija.* 2016. T. 52, № 1. S. 3. doi: 10.7868/S0424857016010084. (In Russ.).
14. Nondestructive morphology and impurity content study of the large-sized high-pressure high-temperature single-crystal multisectoral IIb diamond plate for microelectronic applications / A. Solomnikova, G. Yakovlev, I. Klepikov, A. Koliadin, V. Zubkov // *Phys. Status Solidi – Rapid Research Lett.* 2025. Vol. 19, no. 5. P. 2400393. doi: 10.1002/pssr.202400393.
15. Poghossian A., Schöning M. J. Capacitive field-effect eis chemical sensors and biosensors: A status report // *Sensors (Switzerland).* 2020. Vol. 20, no. 19. P. 1–32. doi: 10.3390/s20195639.
16. Luo D., Wu L., Zhi J. 2-Dimensional micro-network of boron-doped diamond film: Fabrication and electrochemical sensing application // *Chem. Communications.* 2010. Vol. 46, no. 35. P. 6488–6490. doi: 10.1039/c0cc01511c.

17. Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds / V. Zubkov, A. Solomnikova, A. Koliadin, J. E. Butler // *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P. 100995. doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.100995.
18. Jakovlev G. E., Frolov D. S., Zubkov V. I. Diagnostika poluprovodnikovyh struktur metodom jelectrohimičeskogo vol't-faradnogo profilirovanija // *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2021. T. 87, № 1. S. 35–44. doi: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-35-44. (In Russ.).
19. Sobolev S. M., Yakovlev G. E. Simulation of the concentration profiles of GaAs LED and HEMT heterostructures // *J. of Phys.: Conf. Series*. IOP Publishing Ltd, 2019. Vol. 1199, № 1. doi: 10.1088/1742-6596/1199/1/012036.
20. Yakovlev G., Zubkov V., Solomnikova A. Active and buffer layers of GaN HEMT: ECV profiling and 2DEG calculation // *Materials Research Innovations*. 2019. Vol. 24, no. 7. P. 402–408. doi: 10.1080/14328917.2019.1688559.
21. Peter L. M. Semiconductor electrochemistry // *Photoelectrochem. Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*. 2016. P. 3–40. doi: 10.1007/978-3-319-29641-8\_1.
22. Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode / T. Watanabe, T. K. Shimizu, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Kawai, Y. Einaga // *Diamond and Related Materials*. 2010. Vol. 19, no. 7–9. P. 772–777. doi: 10.1016/j.diamond.2010.02.022.
23. Covalent modification of single-crystal diamond electrode surfaces / T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, A. Fujishima // *J. of The Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, no. 1. P. E18. doi: 10.1149/1.1836130.
24. Electrochemical behavior of new electrode material: Compact of boron-doped synthetic diamond / Y. V. Pleskov, M. D. Krotova, V. V. Elkin, E. A. Ekimov // *Russ. J. of Electrochem.* 2016. Vol. 52, no. 1. P. 1–6. doi: 10.1134/S1023193516010079.
25. Zubkov V. I. Diagnostika poluprovodnikovyh nanogeterostruktur metodami spektroskopii admittansa. Sankt-Peterburg: Jelmor, 2007. 220 p. (In Russ.).

#### Information about the authors

**Leonid I. Ivkin** – postgraduate student of the Department of Micro- and Nanoelectronics of Saint Petersburg Electrotechnical University.

E-mail: [ivkin.leonid2000@gmail.com](mailto:ivkin.leonid2000@gmail.com)

<https://orcid.org/0009-0004-5179-5517>

**George E. Yakovlev** – assistant professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics of Saint Petersburg Electrotechnical University.

E-mail: [GY@etu.ru](mailto:GY@etu.ru)

<https://orcid.org/0000-0002-7182-7561>

**Anna V. Solomnikova** – Junior Researcher at the Department of Micro- and Nanoelectronics of Saint Petersburg Electrotechnical University.

E-mail: [zubann@yandex.ru](mailto:zubann@yandex.ru)

<https://orcid.org/0000-0001-5677-3609>

**Vasily I. Zubkov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University.

E-mail: [vzubkovspb@mail.ru](mailto:vzubkovspb@mail.ru)

<https://orcid.org/0000-0001-6830-6899>

#### Author contribution statement:

Ivkin L. I. – performing measurements, processing of measurement results, writing the draft.

Yakovlev G. E. – conceptualization of the research, formulation of objectives, review and editing of the draft.

Solomnikova A.V. – formulation of objectives, writing and review of the draft.

Zubkov V. I. – formulation of objectives, review and editing of the draft.

Статья поступила в редакцию 10.03.2026; принята к публикации после рецензирования 27.04.2026; опубликована онлайн 29.06.2026.

Submitted 10.03.2026; accepted 27.04.2026; published online 29.06.2026.