

УДК 537.361

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО, С. П. КОЗУБ,
В. Я. БАРТЕНЕВ, Г. А. ДАМЕШЕК

УСИЛИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА МЕМБРАННОЙ СИСТЕМЕ

В последние годы развиваются представления о создании как отдельных хемотронных устройств, так и сложных информационно-логических систем, основываясь на закономерностях переноса зарядов в анизотропных матричных структурах ⁽²⁾. К простейшим устройствам такого рода можно отнести параметрический усилитель тока на основе двух включенных навстречу друг другу мембранных диодов ⁽³⁾. Эффект усиления по напряжению и мощности описан недавно в трехслойной ионитной ячейке ⁽⁴⁾. Отсутствие в работе ⁽⁴⁾ вольт-амперных характеристик не дает ясного представления о механизме управления и не позволяет сделать достаточно обоснованный вывод об усилительных свойствах ячейки.

В этой работе излагаются результаты исследований матричного усилительного элемента, в котором создание потенциального барьера определенной формы в межмембранной области позволяет управлять электрическими характеристиками устройства. Исследования проводились на модели структуры, представляющей собой систему из нескольких полимерных матриц (рис. 1), две из которых имеют фиксированные заряды, поляризующих и управляющего электродов. Роль управляющего электрода в исследуемой структуре сводится к изменению профиля потенциала и концентрации в примембранном слое. Измерения проводились с управляющими электродами из различных пористых электропроводных материалов в растворах КЖ с концентрациями 0,003—0,04 *N*. Поляризация системы осуществлялась обратимыми по анионам электролита электродами. Относительно одного из этих электродов, который в схеме включения берется общим, задается напряжение на управляющий электрод.

Порядок измерения был следующим: во входной цепи прибора поддерживалось постоянное напряжение в диапазоне ± 600 мВ, и при каждом фиксированном его значении снимались статические вольт-амперные характеристики выходной цепи. Типичные вольт-амперные характеристики изучаемой структуры в 0,01 *N* КЖ приведены на рис. 2—3. Как видно, семейство выходных вольт-амперных характеристик обнаруживает сходство с аналогичными характеристиками твердотельных транзисторов. Исследования различных пористых электропроводных материалов показали, что коэффициент усиления прибора зависит от технологических факторов их получения и может меняться в довольно широких пределах.

Исследования структуры в растворах КЖ различной концентрации показали, что величина выходного предельного тока при фиксированных напряжениях на управляющем электроде меняется пропорционально концентрации электролита.

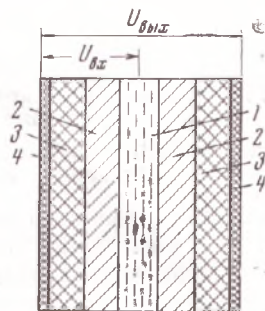


Рис. 1. Устройство усилительного элемента; 1 — управляющий электрод, 2 — ионообменные матрицы, 3 — электролитсодержащие матрицы, 4 — выходные электроды

Анализ экспериментальных данных показывает, что зависимость выходного предельного тока от концентрации C^0 и входного напряжения $U_{вх}$ хорошо описывается формулой: $i_{пр} = A(1 - KU_{вх})C^0$, где A — параметр, зависящий от температуры, а K — коэффициент, характеризующий управление. В лучших образцах тканей коэффициент управления достигал $2 \cdot 10^{-3} \text{ мВ}^{-1}$.

Времена установления стационарного значения тока составляют величины порядка 10^2 сек. Эти времена, обусловленные, по-видимому, большой

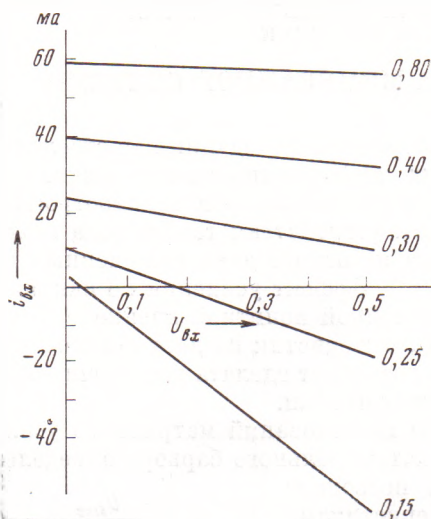


Рис. 2

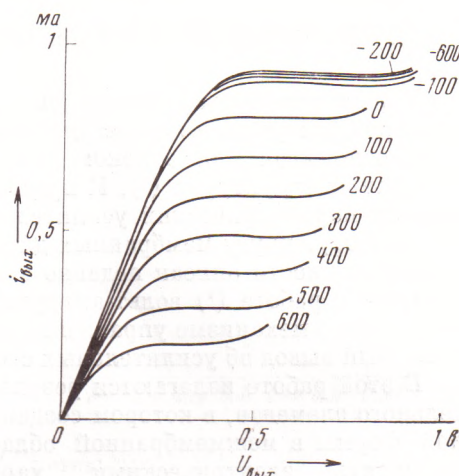


Рис. 3

Рис. 2. Входные вольт-амперные характеристики элемента $C^0 = 0,01 \text{ N KJ}$. Цифры у кривых показывают выходные напряжения в вольтах

Рис. 3. Выходные вольт-амперные характеристики элемента $C^0 = 0,01 \text{ N KJ}$. Цифры у кривых показывают входные напряжения в милливольт

емкостью двойного электрического слоя и низкими коэффициентами диффузии носителей, и ограничивают частотный диапазон работы прибора. Согласно приведенным вольт-амперным характеристикам, при включении усилительного элемента на нагрузку 1 ком, в схеме с общим «эмиттером» и подаче «базового» смещения $+150 \text{ мВ}$, он обеспечивает усиление входного сигнала по напряжению в 1,5 раза и по мощности от 40 до 15 в зависимости от входного напряжения в диапазоне $\pm 150 \text{ мВ}$.

Качественное представление о работе усилительного элемента можно получить из рассмотрения эффекта поля в объеме пор управляющего электрода. Прикладываемое к управляющему электроду электрическое поле относительно раствора вызывает больцмановское изменение объемной концентрации электролита в порах электрода вследствие перекрытия двойных электрических слоев от различных их стенок. Это приводит к изменению градиента концентрации носителей, а при условии равенства нулю концентрации на поверхности мембраны, и к изменению предельного тока через систему. Математическое описание влияния напряжения на управляющем электроде на предельный ток можно сделать на основе следующей простой двумерной модели усилительного элемента.

Управляющий электрод представим множеством плоско-параллельных бесконечных по координате Y пор. Рассмотрим одну из таких пор (см. рис. 4). Ее длина d , толщина $2l$. Для применяемых материалов $l \sim 10^{-3} \text{ мм}$, $d \approx 1 \text{ мм}$, так что хорошо выполняется условие

$$l \ll d. \quad (1)$$

В принятой модели будем считать, что на управляющем электроде не происходит разряда ионов, электролит — однозарядным и симметричным, а

коэффициенты диффузии ионов одинаковыми. Эти условия для нашей системы в общем выполняются.

В рамках нашей модели задача определения влияния потенциала на управляющем электроде на предельный ток разбивается на две части.

1. Нахождение распределения потенциала в поре в зависимости от налагаемого на электрод потенциала ψ_0 .

2. Определение изменения концентрационного профиля в поре в зависимости от ψ_0 , а по нему — предельного тока через мембрану.

Как нетрудно показать ⁽⁵⁾, распределение потенциала в плоско-параллельной поре в дебаевском приближении малых потенциалов $e\psi_0/kT \ll 1$ описывается формулой:

$$\psi = \psi_0 \operatorname{ch} \kappa(l-x) / \operatorname{ch} \kappa l, \quad (2)$$

$$\text{где } \kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 C_0}{\epsilon kT}}.$$

При $\psi_0 \geq kT/e$ получение обзримых аналитических решений общей задачи не представляется возможным.

Средняя объемная концентрация \bar{C}_{\pm} носителей в сечении поры, перпендикулярном OZ при условии (1):

$$\bar{C}_{\pm} = \frac{C_0}{2l} \int_0^{2l} e^{\mp e\psi/kT} dx, \quad (3)$$

где C_0 — концентрация носителей при $\psi_0 = 0$.

В дебаевском приближении, используя (2), получим:

$$\bar{C}_{\pm} = C_0 \left(1 \mp \frac{e\psi_0}{kT} \frac{\operatorname{th} \kappa l}{\kappa l} \right). \quad (4)$$

При условии идеальной селективности мембраны, допустим, по катиону, в стационарном случае, учитывая (4), можно получить поток катионов \bar{j} в виде (см. ⁽⁶⁾):

$$\bar{j}_+ = -2DB(\psi_0, \kappa l) dC_0/dz,$$

$$B(\psi_0, \kappa l) = \left\{ 1 - \frac{1}{4} \frac{e\psi_0}{kT} \left[\frac{4 \operatorname{th} \kappa l}{\kappa l} + \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \kappa l} - \frac{\operatorname{th} \kappa l}{\kappa l} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \left(1 - \frac{e\psi_0}{kT} \frac{\operatorname{th} \kappa l}{\kappa l} \right) / \left(1 + \frac{e\psi_0}{kT} \frac{\operatorname{th} \kappa l}{\kappa l} \right) \right) \right\}$$

Если $C_0|_{z=d}=0$, то $\bar{C}_{\pm}|_{z=d}=0$ и $\kappa l|_{z=d}=0$, и потоки \bar{j}_+ и \bar{j}_+ ($\psi_0=0$) достигают своих предельных значений

$$\bar{j}_{+np} = \bar{j}_+(\psi_0=0)_{np} \cdot B(\psi_0, \kappa l)|_{\kappa l=0},$$

где $j_+(\psi_0=0) = -2DdC_0/dz$ — поток катионов через мембрану при $\psi_0=0$.

Далее легко получить выражение, описывающее управление предельным электрическим током через мембрану в зависимости от управляющего потенциала $i_{np} = A(1 - K\psi_0)C^0$, где $K = \frac{e}{kT}$, а C^0 — концентрация носителей в объеме электролита.

Несмотря на то, что полученное выражение справедливо лишь при малых напряжениях на управляющем электроде ($\psi_0 \ll kT/e$), можно, по-видимому, считать подход к объяснению управления правильным. Однако,

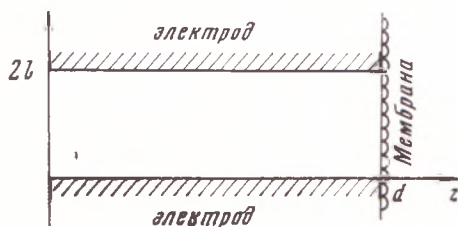


Рис. 4. Модель поры управляющего электрода

как видно из экспериментальных зависимостей (рис. 2), характер управления достаточно сложен и не может быть полностью описан в данной модели, на что указывает, в частности, расхождение численных значений экспериментального $K_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ мВ}^{-1}$ и теоретического $K_{\text{теор}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мВ}^{-1}$ коэффициентов управления. Достоинство модели заключается в том, что она дает качественно правильные зависимости и с ее помощью можно наглядно показать принцип управления предельным током через мембрану.

Поступило
18 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Боровков, Б. М. Графов и др., Электрохимические преобразователи информации, М., 1968. ² Н. С. Лидоренко, Вестн. АН СССР, № 6 (1969).
³ B. Lovreček, B. Kunst, Nature, 189, 804 (1961); Croatica Chem. acta, 35, 7 (1963).
⁴ В. Н. Маслов, В. Н. Лиходед, Физ. и техн. полупроводников, 4, № 12, 2285 (1970). ⁵ Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, М., 1955. ⁶ Ф. Гельферих, Иониты. Основы ионного обмена, М., 1962. ⁷ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, М., 1966.