

УДК 541.135.5

ПРОТОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

В.Н. Маслов, Ю.А. Зотов, В.Н. Лиходед

§ 1. Явления протонной полупроводимости

Одним из возможных направлений работы по созданию вычислительных сред является проведение исследований в области бионических систем и, в частности, изучение протонных полупроводников.

Сама по себе мысль об участии полупроводниковых явлений в биологических процессах не нова. Вопрос о биологическом значении полупроводимости Спент-Дьердь поднимал еще в 1941 году [1]. Академик А.Ф. Иоффе [2] в 1957 году отмечал, что наиболее ответственные органы живого организма представляют собой многослойную структуру из электронных и ионных проводников тока. При определенном подборе таких слоев в них накапливаются электрические заряды, создающие мощные электрические силы воздействия. Небольшие изменения химического состава приводят в таких структурах к резким изменениям электрических сил. Возможно, таким образом, что полупроводники играют немаловажную роль в жизненных процессах. Новое понимание механизмов этих процессов может привести к новым способам воздействия на них.

Однако природа полупроводниковых свойств биомолекул и биоструктур исследована еще очень мало, хотя получены доказательства, что очень большое число молекул биологически важных ве-

ществ обнаруживают полупроводниковые свойства как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии, в частности, белки и липиды [3]. Полупроводниковыми свойствами обладают также определенным образом организованные системы, например, хлоропласты и палочки сетчатки [4]. Отмечена также тесная связь явления полупроводимости со свободно-радикальными состояниями и с процессом переноса заряда в клеточных мембранах [5].

Имеющиеся данные позволяют констатировать следующее:

Во-первых, в биологических полупроводниках установлено наличие существенного вклада протонной проводимости (наряду с механизмом электронной и дырочной проводимости) [4,6].

Во-вторых, важную роль в полупроводниковых явлениях играет вода. Молекулы воды, входящие в состав гидратной оболочки белков и ряда других высокополимеров, проявляют свойства донора электронов, поставляющего электроны в зону электронной проводимости белка, а также обуславливают протонную проводимость посредством механизма Гротгуса [4] и по системе пептидно-водородных связей (7).

Проводимость в электронных и протонных полупроводниках, в отличие от металлов, имеет электрически сходный характер. И в том и в другом случае проводимость обусловлена возбужденным состоянием носителей заряда [32].

Концепция протонных полупроводников, развитая Шахпуровым [8,9], позволяет дать качественное, а в ряде случаев количественное объяснение основных процессов диэлектрической поляризации и проводимости в воде, спирте и других веществах с межмолекулярными водородными связями. В энергетическом состоянии протона, образующего водородную связь, имеются следующие зоны: валентная; промежуточная, в которой образуются соединения типа H_3O^+ ; зона протонных экситонов (экспротонов) и, наконец, зона проводимости. На рис. 1 показано распределение перечисленных зон в протонных полупроводниках с межмолекулярной водородной связью на примере воды. В подобных веществах могут присутствовать различные ассоциации (например, H_3O^+) и свободные протоны. Переход из состояния А в А' осуществляется за счет туннельного эффекта с частотой $10^{12} - 10^{13}$ сек⁻¹, а переход из А в В сопровождается разрывом водородной связи. В тех случаях, когда после разрыва водородной связи протон не переходит в состояние С, ионы H_3O^+ и OH^- легко рекомбинируют. Ре-

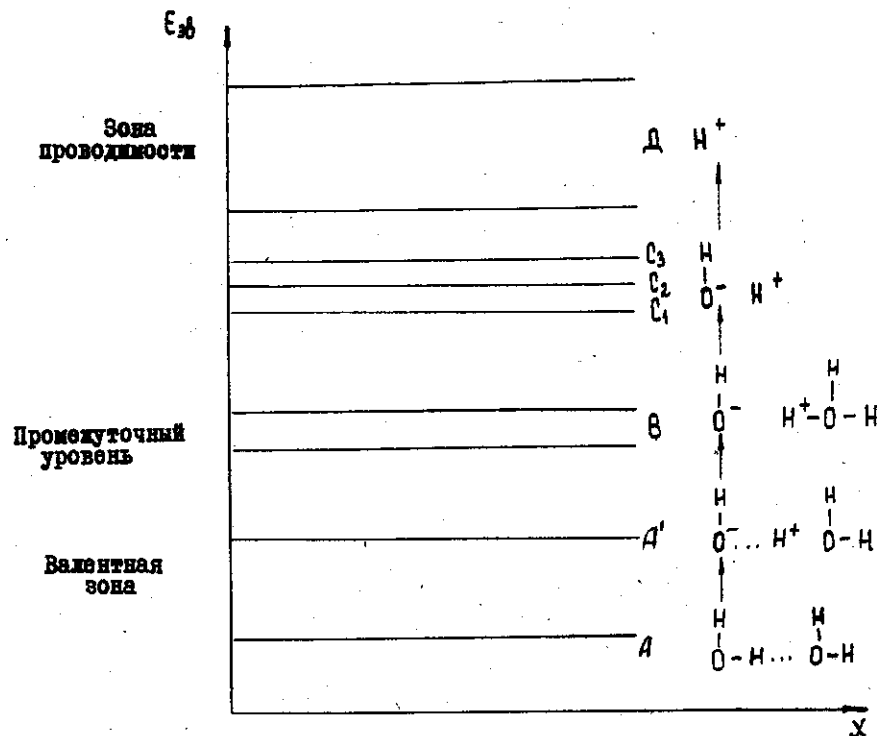


Рис. 1. Схема энергетических уровней в протонных полупроводниках

комбинация возможна также путем туннельного эффекта, поэтому время существования H_3O^+ не должно превышать $10^{-13} - 10^{-14}$ сек. Переход протона из B в C связан с преодолением потенциального барьера, причем энергия активации его в жидкой фазе обычно составляет 2 - 5 ккал/моль (0,09-0,2 эв.). Переход протона из зоны C в зону проводимости связан с незначительной затратой энергии (порядка 2кТ).

В зоне проводимости протоны приобретают ряд свойств, сходных со свойствами носителей зарядов в электронных полупровод-

никах. Протоны и дефекты протонов в молекулярной структуре воды (ионы OH^- , $2O^-$ и т.д.) обнаруживают аномально высокую подвижность; концентрация протонов экспоненциально зависит от обратной абсолютной температуры. Можно полагать, что протоны в зоне проводимости образуют протонный газ. Дармуа и Сирта развили теорию [10,11], в которой подвижность протонов рассматривается аналогично подвижности свободных электронов в металле, и получили в согласии с экспериментом истинное отношение подвижностей ионов H^+ и D^+ , равное $\sqrt{2}$.

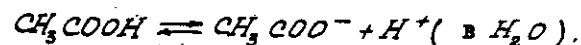
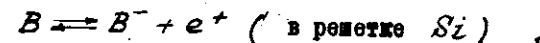
Следует отметить, что теория протонных полупроводников не получила сколько-нибудь существенного развития со времени опубликования работ Нахмаронова (1963-1964 гг.). Рассмотренная выше модель энергетических зон в протонных полупроводниках является лишь первым приближением. Совершенно отсутствует в литературе обсуждение зонной структуры водных растворов электролитов, которые могут считаться легированными протонными полупроводниками.

Поэтому до сих пор широко используется качественная аналогия между явлением электронно-дырочного равновесия в электронных полупроводниках и явлением кислотно-основного равновесия в протонных полупроводниках.

Так, добавление к воде кислоты (донора протона) повышает концентрации H^+ , одновременно снижая концентрацию OH^- . Значение константы ионизации K_w при этом остается постоянным. То же самое происходит и при легировании электронных полупроводников, где добавление донорной примеси увеличивает концентрацию электронов и уменьшает концентрацию дырок при сохранении постоянства произведений концентраций носителей заряда.

Таким образом, термины "n-тип" и "p-тип" проводимости становятся аналогами терминов основной и кислотной, и нейтрализация кислоты щелочью - аналог процесса компенсации акцепторной примесью донорной.

Энергии ионизации для многих слабых кислот, так же как и энергии ионизации многих акцепторов в германии, лежат в диапазоне 0,01 - 0,1 эв. Например, для реакций



Соответствующие значения ионизации равны:

$$\Delta H_B^{\circ} = 100 \text{ кал} = 0,043 \text{ эв},$$

$$\Delta H_{CH_3COOH}^{\circ} = 4000 \text{ кал} = 0,17 \text{ эв}.$$

Следует отметить, что доля ионизированных доноров и акцепторов в полупроводниках зависит от положения уровня ферми аналогично тому, как степень диссоциации в водном растворе является функцией pH последнего.

Список аналогий может быть продолжен, однако нужно указать и на существенное различие между электронными полупроводниками и растворами электролитов, заключающееся в том, что ионизированные доноры и акцепторы в полупроводниковых кристаллах неподвижны, в то время как ионы, образующиеся при диссоциации кислот и оснований, свободно перемещаются в объеме раствора. Можно отметить также значительное различие в подвижностях носителей зарядов и различие молекулярных процессов транспорта электронов и протонов [12]. Сопоставление электрофизических параметров, определяющих полупроводниковые свойства германия и воды, представлено в обзоре [13].

Для реализации полупроводниковых свойств воды необходимым условием является разделение ионов на неподвижные, формирующие внутреннее электрическое поле, и подвижные носители заряда, т.е. H^+ и OH^- . Основой для этого может служить применение кислот и оснований, имеющих малоподвижный радикал. К числу таких химических соединений могут быть отнесены высокомолекулярные и полимерные кислоты и основания, например, алкилпроизводные фосфорной, фосфиновой и сульфокربоновой кислот, и производные высокомолекулярных аминов, в частности, ионообменные смолы.

Было отмечено, что контакт двух мембран, изготовленных соответственно, из катионообменной и анионообменной смол и насыщенных ионами H^+ и OH^- [14,15], имеет сходство с р-п-переходом в электронных полупроводниках, т.е. подобный контакт можно классифицировать как $[H^+] - [OH^-]$ -переход на основе полупроводников с протонной проводимостью.

Действительно, при наложении внешнего электрического поля наблюдается асимметрия электропроводности, т.е. эффект выпрямления электрического тока. Простейшая модель $[H^+] - [OH^-]$ -пе-

рехода объясняет явление тем, что проводящему направлению соответствует движение носителей H^+ и OH^- навстречу друг другу и рекомбинации их на поверхности раздела ионитовых мембран. При запорном направлении носители зарядов оттягиваются от границы разделов, образуя зону, объединенную носителями зарядов. Ионные пары H^+ и OH^- будут при этом возникать только за счет термической диссоциации воды. Статистические вольт-амперные характеристики контакта ионитовых мембран опубликованы во многих работах [15,16,17]. Согласно теории, развитой Сено и Ямабе, а также другими исследователями [15,16,17,18,19,31], ток через $[H^+] - [OH^-]$ -контакт удовлетворительно описывается уравнением:

$$i = e \left(\frac{D_n \cdot n_a}{L_n} - \frac{D_m \cdot m_a}{L_m} \right) \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

где индекс n относится к протонам, а m - к ионам гидроксидов. L_n и D_n - диффузионная длина и коэффициент диффузии протонов в анионитной области; L_m и D_m - соответствующие величины для иона гидроксидов; n_a и m_a - концентрации протона и гидроксидов в анионитной области. Это уравнение аналогично уравнению Шокли для полупроводников р-п-перехода и отражает диффузионные процессы, происходящие в $[H^+] - [OH^-]$ -переходе ионитовых мембран.

До настоящего времени на ионитовых ячейках не удалось получить значительного выпрямляющего эффекта и хорошей воспроизводимости, хотя еще в одной из своих первых работ Лавричек, Десниц и Бокрис [15] описали ячейку из нескольких последовательно соединенных ионитных мембран, коэффициент выпрямления которой достигал 85%.

Это объясняется тем, что вид вольт-амперной характеристики и значение коэффициента выпрямления зависит от многих физико-химических факторов, в частности от однородности мембран, от природы растворителя, от материала использованных электродов и от природы подвижных ионов - носителей заряда.

Ниже излагаются результаты экспериментальных исследований, выполненных авторами в этом направлении в институте "Гиредмет" и на кафедре полупроводниковых материалов в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

§ 2. Влияние физико-химических факторов на выпрямляющие свойства $[H^+]$ - $[OH^-]$ - контакта

Лаутер [17], сравнивая теоретически рассчитанные вольт-амперные кривые с экспериментальными, полагает, что их несоответствие можно объяснить негомогенностью мембран. Скопление в негомогенных областях растворенных солей играет, по его мнению, роль резерва ионов, что не дает возможности получить достаточно высокого сопротивления в обратном направлении.

О степени гомогенности мембран можно судить по радиографическим отпечаткам аппликаторов мембран, используемых для создания ячейки.

Для измерения были выбраны ионитные мембраны: МА-101 (анионитная) и МК-100 (катионитная).

Мембраны переводили в H^+ и OH^- -форму выдерживанием их в 5%-ном растворе HCl и $NaOH$, а затем насыщали их радиоактивными изотопами из растворов, содержащих приблизительно $5 \mu Ci/g$ и P^{32} , в течение 24 часов.

После насыщения мембраны тщательно отмывали дистиллированной водой до полного удаления ионов с поверхности, высушивали при $40^\circ C$ и запаковывали в полиэтиленовые пакеты.

Радиографирование аппликаторов производилось на рентгеновскую пленку.

После получения радиографических отпечатков мембраны снова переводили в H^+ и OH^- -форму, выдерживая, соответственно, в 5%-ном растворе HCl и $NaOH$ в течение 60 часов, и затем отмывали дистиллированной водой.

За полнотой отмыки следили с помощью торцевого газоразрядного счетчика со слайдным окошечком БФЛ-25. Мембраны считали отмытыми, когда скорость счета не превышала 15-20 нп/мин.

Из подготовленных таким образом мембран вырезали образцы размером 2 x 2 см, из которых собирался выпрямляющий элемент. Устройство последнего представляет собой ячейку из органического стекла, в которой между электродами из нержавеющей стали зажимались катионитная и анионитная мембраны. Электроды присоединялись к измерительному прибору для снятия статистических вольт-амперных характеристик.

Влияние негомогенности на вид вольт-амперной характери-

сти изучали, составляя ячейку из одной и той же катионитной мембраны с достаточно равномерным распределением сорбированных ионов и разных анионитных мембран, степень негомогенности которых качественно оценивалась на основании радиоавтографов.

Сравнивая радиоавтографы, характеризующие степень негомогенности отдельных участков анионообменной мембраны, с полученными вольт-амперными характеристиками, можно заметить, что проводимость мембранной ячейки зависит от равномерности распределения фиксированных ионообменных групп.

Чем меньше степень негомогенности использованных мембран, тем значительней выпрямляющий эффект мембранного ионитного элемента [24].

Одной из важнейших характеристик ионитных мембран считается селективность или способность мембраны быть проницаемой только для ионов одного знака.

Была сделана попытка проверить, не влияет ли этот фактор на проводимость нелинейного мембранного элемента.

Результаты измерения селективности мембран представлены в табл. I.

Для всех возможных комбинаций анионитных и катионитных мембран были сняты вольт-амперные характеристики и затем рассмотрены значения коэффициентов выпрямления при одном значении напряжения (0,6з).

Селективность мембран

Т а б л и ц а I

Анионит	Селект, %	Катионит	Селект, %
МА-100	98	МК-100	43
МА-101	99	МК-60	63
МН-2	93,3	МК-101	41

На основании полученных данных была составлена табл. 2, в которой значения коэффициентов выпрямления располагаются в порядке возрастания их численного значения. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что селективность катионита не оказывает влия-

яния на коэффициент выпрямления. Можно отметить некоторое влияние на эффект выпрямления природы аннионита, хотя все анниониты имеют почти 100%-ную селективность.

Так, все катиониты в паре с аннионитами марки МА-100 дают значительно более высокие значения коэффициентов выпрямления, чем в случае использования аннионита марки МПФ-2.

Коэффициенты выпрямления

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Анионит	Селект., %	Катионит	Селект., %	К-коэф. выпрямл.
1.	МА-1000	98	МК-100	43	150
2.	МА-100	98	МК-40	63	70
3.	МА-100	98	МК-60	41	70
4.	МА-100	98	МК-101	63	28
5.	МА-100	98	МК-101	63	25
6.	МА-101	99	МК-60	41	19
7.	МА-101	99	МК-100	43	7,3
8.	МА-101	99	МК-40	63	6
9.	МПФ-2	93,3	МК-60	41	4
10.	МПФ-2	93,3	МК-100	43	4
11.	МПФ-2	93,3	МК-101	63	2,4
12.	МПФ-2	93,3	МК-40	68	2,0

Одним из главных недостатков $[H^+] - [OH^-]$ -контактов на основе ионитных мембран является слабая воспроизводимость вольт-амперных характеристик. Возможной причиной этого является непостоянство условий соприкосновения катионитной и анионитной мембран. Для выяснения роли этого фактора исследовали влияние степени сжатия мембран на вольт-амперные характеристики $[H^+] - [OH^-]$ -контакта. Силу сжатия изменяли в пределах от $0,26 \times 10^4$ н/м² до $10,45 \times 10^4$ н/м² наложением груза на ионитную ячейку. Как видно из рис. 2, характер вольт-амперной кривой заметно изменяется в зависимости от нагрузки, прижимающей мембраны друг к другу. С увеличением нагрузки до определенного значения (10×10^4 н/м²) сила тока в прямом направлении растет быстрее, чем

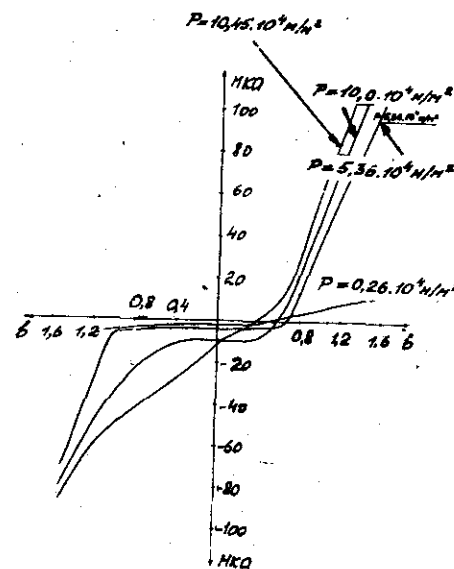


Рис. 2. Зависимость формы вольт-амперных кривых $[H^+] - [OH^-]$ -контакта от нагрузки, сжимающей мембраны.

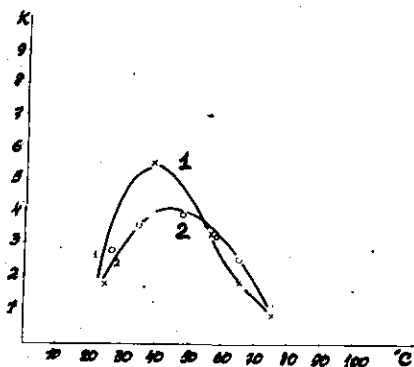
в обратном. Но при дальнейшем увеличении сжатия сила тока быстро увеличивается и в обратном направлении, что приводит к снижению коэффициента выпрямления. Это можно объяснить обезвоживанием мембран с одновременным увеличением утечек тока через водный слой, выжатый на боковую поверхность ионитного "сандвича".

Следовательно, можно сделать вывод, что максимальный коэффициент выпрямления соответствует некоторой определенной силе сжатия мембран (в пределах нагрузки от 5×10^4 до 10×10^4 н/м²).

Катионитные и анионитные мембраны довольно устойчивы при повышенных температурах. Повышение температуры приводит к изменению степени диссоциации электролита и набухаемости мембран.

С повышением температуры скорость установления равновесия при обмене ионов увеличивается. Аниониты менее устойчивы к действию повышенной температуры, что, по-видимому, обусловлено слабой устойчивостью четвертичных аммониевых оснований. Проведенные исследования показали, что мембраны марок МК-40, МК-100, МА-100 вполне стабильны в интервале температур от 20°C до 100°C.

На рис. 3 а, б представлена зависимость коэффициента выпрямления от температуры. Форма кривых свидетельствует о существовании температуры, при которой выпрямляющий эффект имеет



а)

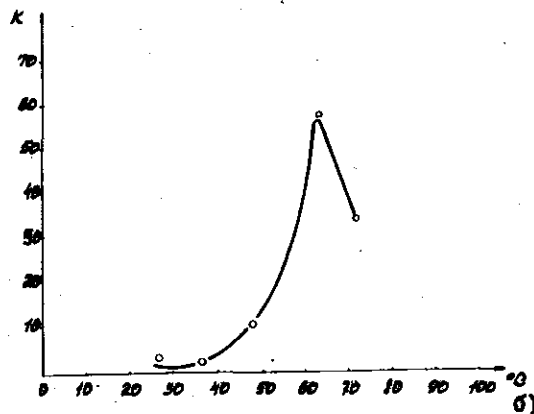


Рис.3. Зависимость коэффициента выпрямления $[H^+]-[OH^-]$ -контакта от температуры.

- а) Мембраны: анионит МА-100, катионит МК-40. Напряжения смещения - 0,6 в.
б) Мембраны: анионит МА-100, катионит МК-100. Напряжения смещения - 0,6 в.

максимальное значение. На рис.3, а максимум, положение которого зависит от природы ионитных мембран, лежит вблизи 40°C.

Например, для другой пары мембран (рис.3, б) максимум сдвинут до 60°C. Появление максимума коэффициента выпрямления при изменении температуры не имеет простого объяснения и нуждается в специальном исследовании. Можно ожидать, что этот эффект в определенной мере связан с перестройкой структуры воды.

Известно, что природа раствора влияет на адсорбционные процессы, происходящие в мембранах. Так, например, с увеличением содержания спирта в водно-спиртовом растворе уменьшается набухаемость и одновременно увеличивается емкость и селек-

тивность ионообменной смолы [25].

Нами было исследовано влияние ряда предельных спиртов на выпрямляющий эффект мембранного элемента [26]. В опытах были использованы мембраны МА-101, МА-41, МК-40, МК-100, из которых были отобраны образцы с лучшей однородностью. Химическая подготовка мембран заключалась в переводе их в соответствующую ионную форму H^+ или OH^- . Для этого анионитные мембраны выдерживали в течение 60 часов в 5%-ном спиртовом или водных растворах $NaOH$, а катионитные - обрабатывали растворами HCl такой же концентрации. После насыщения производили отмывку по индикатору от избытка щелочи или кислоты дистиллированной водой или спиртов, соответственно. Все измерения были проведены с постоянной силой сжатия мембран, равной $2,5 \times 10^4$ н/м². Для предупреждения высыхания мембранный элемент тщательно герметизировался.

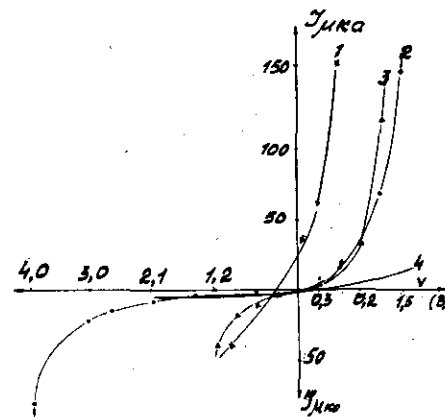


Рис.4. Зависимость вольт-амперной характеристики от природы растворителя:
1) H_2O ; 2) CH_3OH ; 3) CH_3CH_2OH ;
4) $CH_3CH_2CH_2OH$.

рических постоянных для этих веществ.

Наибольший интерес вызывает вольт-амперная зависимость,

Как видно из рис. 4, характер вольт-амперной кривой зависит от природы используемого растворителя, причем наибольшая проводимость как в прямом, так и в обратном направлениях наблюдается в случае применения в качестве растворителя воды (кривая 1); наименьшая проводимость соответствует пропанолу (кривая 4).

Следует отметить, что это находится в согласии с величинами диэлект-

полученная при использовании в качестве растворителя метанола (кривая 2). В этом случае наблюдается очень низкая электропроводность в запиорном направлении при значительной проводимости в прямом, что выгодно отражается на состоянии прямого и обратного токов, причем пробой в обратной ветви наступает при значительном напряжении, достигающем трех вольт. Низкую электропроводность в запиорном направлении можно объяснить уменьшением подвижности ионов, ответственных за перенос тока при переходе от воды к органическим растворителям.

Изучение влияния на вольт-амперную характеристику $[H^+]$ - $[OH^-]$ -контакта таких факторов, как неоднородность ионообменных мембран, селективность мембран, сила сжатия мембран в ячейке, температура и природа растворителей - позволило оптимизировать условия работы выпрямительной ячейки и поднять величину коэффициента выпрямления практически до 100.

§ 3. Определение характеристических параметров из анализа вольт-амперных кривых

Основными характеристическими параметрами полупроводников являются ширина запрещенной зоны, время жизни неосновных носителей, значения подвижности носителей заряда.

В работе [16] авторы приходят к выводу, что, применяя методы физики твердого тела, можно понять свойства носителей заряда в данной ионной системе. В частности, на основе теории Шокли, предложенной для кристаллических полупроводников, можно определить ширину запрещенной зоны протонного полупроводника и время жизни неосновных носителей заряда, используя данные по температурной и вольт-емкостной зависимостям $[H^+]$ - $[OH^-]$ -контакта мембран.

Как известно, генерационно-рекомбинационная составляющая обратного тока р-п-перехода кристаллического полупроводника пропорциональна напряжению в степени $1/2$, $J = U^{1/2}$ [27], следовательно, в двойном логарифмическом масштабе вольт-амперная характеристика должна выражаться прямой с углом наклона, равным $1/2$.

Обратные ветви вольт-амперных кривых ионитного мембранного

элемента, составленного из мембран МК-100 и МА-101 в среде метилового спирта, были построены в двойном логарифмическом масштабе при разных температурах [26]. Наклон кривых не является постоянным и изменяется в пределах от 0,5 до 2, причем наибольшее значение соответствует более высокому напряжению на электродах.

При постоянном напряжении обратный ток р-п-перехода в кристаллическом полупроводнике выражается зависимостью

$$J = T^{3/2} \exp \frac{E_t - \Delta E/2}{kT}, \quad (2)$$

где E_t - энергия активации генерационно-рекомбинационных центров, ΔE - ширина запрещенной зоны.

В координатах $J T^{3/2} - 1/T$ эта зависимость дается прямой при разных потенциалах на электродах, причем тангенс угла наклона определяется шириной запрещенной зоны и величиной энергии активации генерационно-рекомбинационных центров.

Величина $E_t - \Delta E/2$ для контакта ионитных мембран оказывается равной примерно 0,06 эВ.

Ширину запрещенной зоны для метанола можно предположить равной его термодинамическому потенциалу [28]. Для метанола величина ΔE может быть оценена в 1 эВ. В этом случае энергия активации генерационно-рекомбинационных уровней равна 0,55 эВ.

Согласно теории Саа-Нойса-Шокли [29], прямая ветвь вольт-амперной кривой р-п-перехода кристаллического полупроводника в области приложенных напряжений, превышающих kT/e , должна состоять из двух экспоненциальных участков

$$J = J_1 \cdot e^{\frac{eV}{kT}} + J_2 e^{\frac{eV}{kT}}, \quad (3)$$

где первое слагаемое соответствует диффузионному, а второе - генерационно-рекомбинационному токам.

При температуре 26°C прямая ветвь вольт-амперной кривой контакта ионитных мембран состоит из двух экспоненциальных участков, угол наклона которых при более низких напряжениях пропорционален $\frac{e}{2kT}$, а при более высоких - $\frac{e}{kT}$ [26]. По

аналогии с кристаллическими полупроводниками первая экспонента должна соответствовать генерационно-рекомбинационному, вторая - диффузионному токам.

Проведенные эксперименты показывают, что вольт-амперная кривая контакта разнотипных мембран описывается уравнениями, введенными для р-п-перехода кристаллического полупроводника. В этом случае представляют определенный интерес исследования рекомбинационных процессов в $[H^+] - [OH^-]$ -контакте ионообменных мембран с использованием теории р-п-перехода Саа-Нойса-Шокли [29].

При изучении рекомбинационных характеристик в качестве модели принимается р-п-переход, в котором концентрация основных носителей тока на границах слоя объемного заряда равна $n_n(\frac{W}{2}) = n_n(\frac{W}{2})$, эффективные длины диффузии неосновных носителей $L_m = L_n = L_i$, и существует только один сорт рекомбинационных уровней, совпадающих с уровнем Ферми в полупроводнике с собственной проводимостью.

Рекомбинационный ток неосновных носителей складывается из тока J_{zq} , обусловленного рекомбинацией носителей в слое объемного заряда, и тока J_{zd} , обусловленного рекомбинацией в областях "р" и "п". В интервале значений напряжения $\varphi_r < u < u_k$ ток $J_{zd} < J_{zq}$.

Согласно [30], рекомбинационный ток в слое объемного заряда в этом случае может быть описан уравнением:

$$J_{zq} = \frac{q \cdot n_i \cdot L_i \cdot S}{\tau_0} e^{\frac{u}{2\varphi_r}}, \quad (4)$$

причем
$$L_i = \frac{\varphi_r}{E_m} \quad (5)$$

$$E_m = \frac{\gamma(u_k - u)}{(\gamma - 1)W} \quad (6)$$

$$W = \frac{\epsilon \epsilon_0 \cdot S}{C} \quad (7)$$

где q - заряд электрона,
 τ_0 - время жизни неосновных носителей заряда,
 S - площадь р-п-перехода,
 u - приложенное напряжение,

L_i - эффективная длина диффузии неосновных носителей заряда,
 φ_r - термический потенциал,
 E_m - максимальная напряженность электрического поля в слое объемного заряда,
 W - ширина слоя объемного заряда,
 u_k - контактная разность потенциалов.

В работе использовались мембраны: катионитная МК-100, анионитная МА-100, в форме H^+ и OH^- , соответственно, в среде метанола.

Измерения проводились при постоянной силе сжатия, равной $2,5 \times 10^4$ н/м².

Электрическую емкость $[H^+] - [OH^-]$ -контакта двух мембран определяли при разных частотах измеряющего тока и различных значениях напряжения смещения в прямом и обратном направлении. Зависимости емкости от частоты в координатах $\ln C = f(\omega)$ имеют линейный характер при напряжениях смещения от 0,05 до 0,5 в.

При экстраполяции полученных прямых до $\omega = 0$ они отсекают на оси ординат значение $\ln C$ при ($\omega = 0$), соответствующее значению емкости $[H^+] - [OH^-]$ -контакта при различных напряжениях смещения.

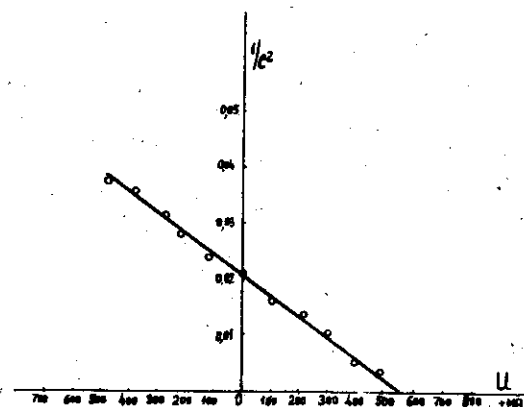


Рис. 5. Зависимость электрической емкости $[H^+] - [OH^-]$ -контакта мембран МК-100 и МА-100 от напряжения смещения.

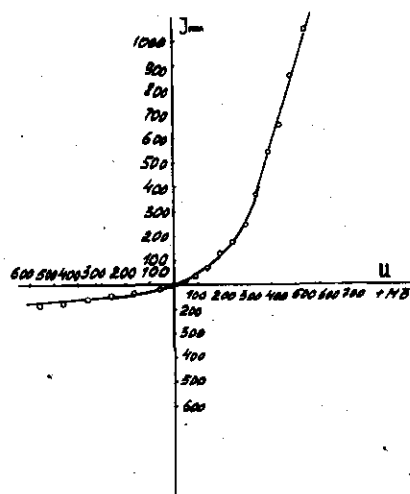


Рис. 6. Вольт-амперная зависимость $[H^+]-[OH^-]$ -контакта мембраны МК-100 и МА-100 от напряжения смещения.

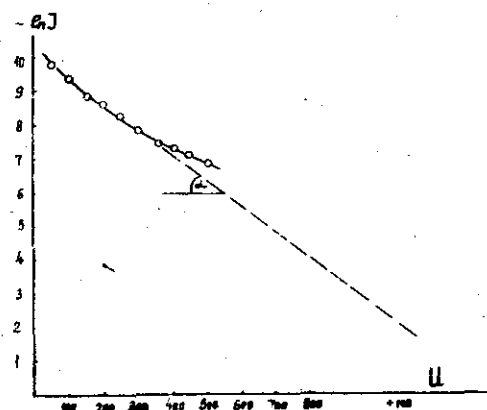


Рис. 7. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики $[H^+]-[OH^-]$ -контакта мембран МК-100 и МА-100 в полупологарифмическом масштабе.

Емкость $[H^+]-[OH^-]$ -контакта мембран при увеличении прямого напряжения смещения увеличивается, а при увеличении обратного напряжения уменьшается, что соответствует поведению емкости р-п-перехода в электронно-дырочном переходе.

На графике (рис. 5) прямая отсекает на оси абсцисс отрезок, принимаемый численно равным значению контактной разности потенциалов ($U_K = 0,57$ в), а наклон этой же прямой определяет характер перехода.

Вольт-амперная зависимость $[H^+]-[OH^-]$ -контакта мембран представлена на рис. 6. Из прямой ветви вольт-амперной зависимости в полупологарифмическом масштабе выбираем рабочий диапазон значений токов, обусловленных рекомбинацией носителей в слое объемного заряда, что соответствует значению угла наклона $\alpha = 1/2$ (рис. 7).

Определив в пределах рабочего диапазона значения токов выйдем слоя объемного заряда по

формуле (7), эффективную длину диффузии по формуле (5), вычислив по формуле (4) время жизни неосновных носителей заряда.

Величина среднего значения эффективной длины диффузии носителей оказалась равной $2,4 \times 10^{-8}$ см., что совпадает с оценками других исследователей [16].

Время жизни неосновных носителей заряда τ_0 равно $1,6 \times 10^{-8}$ сек, что согласуется по порядку величины с данными, приведенными в той же работе.

§ 4. Перспективы создания новых приборов и устройств на основе протонных полупроводников

Успешная реализация выпрямительного эффекта в $[H^+]-[OH^-]$ -контакте мембран привела к попыткам ряда авторов создать другие типы устройств.

Описан усилитель параметрического тока на основе двух мембранных диодов [20, 21]. Оссида и Моссида [22, 23], используя монообменные мембраны с адсорбированными fotocувствительными компонентами, создали фотогальваническую ячейку. Величина фототока при освещении ячейки ксеноновой лампой 150 Вт оказалась незначительной, но сам факт осуществления фотогальванического эффекта на ионитной ячейке свидетельствует о возможности создания и других светочувствительных устройств на основе протонных полупроводников.

Ямамото [33] сообщил о создании двухэлектродной многослойной ионитной ячейки, состоящей из ионитных мембран, разделенных зонами растворов высокомолекулярных кислот или оснований. Ячейка обладала способностью выпрямлять электрический ток и генерировать колебания. Однако ни одна из этих работ не получила развития и, как показали наши собственные исследования, воспроизвести их оказалось чрезвычайно сложно.

Таким образом, проблему создания какого-либо активного элемента на основе протонных полупроводников, и в частности, с использованием монообменных мембран в настоящее время нельзя признать решенной.

С достаточной ясностью выявилось, что прямое воспроизведение конструкций известных электронных приборов не может дать хороших результатов, имеющих прикладное значение, по двум ос-

новыми причинами:

а) низкая подвижность носителей заряда в протонных полупроводниках и наличие побочных электрохимических процессов на электродах приводит к существенному ухудшению частотных и других характеристик устройств с ионитными мембранами, вследствие чего они вряд ли смогут когда-нибудь конкурировать со своими прототипами, изготовленными на основе электронных полупроводниковых материалов;

б) сочетание ионной природы проводимости с жидким агрегатным состоянием среды приводит к ряду специфических эффектов, не имеющих аналогов или не используемых в современной технике полупроводниковых приборов.

Поясним это положение. Когда мембрана разделяет два раствора, могут действовать некоторые силы, вызывающие образование потоков молекул или ионов через мембрану. К числу этих движущих сил относятся:

- $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов,
- $\Delta \varphi$ — разность электрических потенциалов,
- ΔP — разность давлений,
- ΔT — разность температур.

Отсюда следует, что в системах с полупроницаемыми мембранами большую роль играют электрокинетические явления (осмос, электроосмос) и гидравлические эффекты. В твердых же телах перепады давления компенсируются напряжениями деформации и не приводят к возникновению потоков вещества. В то же время в полупроводниковой технике, использующей твердое тело, широко применяются различные эффекты магнитного поля, туннельный эффект и электролюминесценция, потенциальное значение которых в области протонных полупроводников остается совершенно неизученным.

Большой интерес представляет некоторые фундаментальные особенности систем на основе протонных полупроводников, которые приводят к новым техническим решениям:

Носители заряда имеют ионный характер и могут вступать в химическое взаимодействие или, наоборот, в водных растворах терять способность к рекомбинации. Таким образом, достигается уникальная широта диапазона времени жизни неосновных носителей заряда: от 10^{-9} сек. (для протона и гидроксон-иона) до ∞ (в случае нерекombирующих противоионов, входящих в состав сил-

ных кислот и оснований).

К системе на основе протонных полупроводников энергия может подводиться не только в виде электрического тока, но и путем ввода в систему энергетически богатых химических соединений, что означает переход от локального к распределенному вводу энергии, и приводит к совмещению источника энергии со средой функционирования системы.

В отличие от используемых в технике полупроводниковых кристаллов, системы на основе протонных полупроводников (по крайней мере, некоторые из них) могут быть изготовлены при тех же значениях основных термодинамических параметров среды (в первую очередь, температуры и давления), которые необходимы и для их функционирования.

Совместимость условий создания и функционирования системы свидетельствует о принципиальной возможности установления обратной связи между процессами формирования и функционирования и, следовательно, о возможности создания самоорганизующихся систем. Правильное понимание и использование специфических свойств протонных полупроводников и, в частности, систем с полупроницаемыми ионообменными мембранами несомненно позволит создать новые типы устройств, не имеющих аналогов среди приборов на основе электронных полупроводников.

Отметим, например, создание мембранного генератора колебаний и разработки теории этого явления в работах Теорелли [34, 35, 36]. Электролитическая ячейка с двумя электродами, разделенными мембраной, при подборе определенных условий входила в режим незатухающих электрических и гидравлических колебаний при условии одновременного действия трех движущих сил, а именно разности потенциалов $\Delta \varphi$, разности концентраций ΔC и разности гидростатического давления ΔP .

Результаты этих исследований были использованы для объяснения образования потенциалов действия и других явлений возбуждения [37] в живых клетках.

Отсюда следует, что разработка и исследование активных элементов на основе протонных полупроводников может являться одним из путей создания логических ячеек типа нейристоров, а в дальнейшем сложных вычислительных систем или сред.

Л и т е р а т у р а

1. SZENT-GYÖRGYI A. Nature, 148, 157 (1941).
2. МОФЕ А.Ф. Возможности и перспективы полупроводников, — серия "Полупроводники", ИДТИ, Л., 1957, вып. 18, стр. II.
3. ROSENBERG B., JENDRACIK G. Chem. and Phys. Solids, 2, 47-54 (1968), № 1.
4. ЗИЛ Д. Полупроводниковые свойства биологических молекул, — "Горизонты биохимии", М., "Мир", 1964, стр. 261-292.
5. ПИРУЗЯН Л.А., АРИСТАРХОВ В.М. Известия АН СССР, сер. биологическая, № 1, 69, 1969.
6. РИЛЬ Н.В. ЖХ, 29, 1537, 1955.
7. ГОЛОВАНОВ М.Б., ВИСКУНОВ А.К., СЕРГЕЕВ Н.М. Элементарное введение в квантовую биохимию, М., Наука, 1969, стр. 214.
8. НАХМАРОНОВ М.И. Укр. физ. ж., 444, 1964.
9. НАХМАРОНОВ М.И. ЖХ, 38, 252, 1964.
10. DARMOIS, J. Phys. Radium, 2, 577, (1950).
11. DARMOIS, SUTRA C. г. Acad. Sci., Paris, 222, 1286 (1946).
12. Современные аспекты электрохимии, под. ред. Д.Бокриса и Б.Комура. "Мир", М., 1967, стр. 112.
13. НАСЛОВ В.Н., ЗОТОВ Д.А. Успехи химии, 37, 510, 1968, №4.
14. НАСЛОВ В.Н., ОВОДОВА А.В. ЖХ, 34, 413, 1960, № 2.
15. LOVRECEK B., DESPIC A., BOCKRIS O.M. J. Phys. Chem., 63, 750, (1959).
16. SENO M., YAMABE T. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, № 5, 668, (1964).
17. VON P. LAUGER. Berl. Bunsen Ges., 68, 534, (1964), № 6.
18. SHINPEI OHKI. J. Phys. Soc. Japan, 20, 1674 (1965).
19. LOVRECEK B., KUNST B. Electrochim acta, 12, 678, (1967).
20. LOVRECEK B., KUNST B. Nature, 189, 804 (1961).
21. LOVRECEK B., KUNST B. Croatica chem acta, 35, 7, (1963).
22. OSCHIDA J., YOSCHIDA M. Japan J. Appl. Phys., 2, 439, 1963.
23. YOSCHIDA M., OSCHIDA J. Об бумагах 33, 34, 1964.
24. ЧЕРНОВ А.И., МЕЛЬЧУК И.А., НАСЛОВ В.Н., ЗОТОВ Д.А. ДАН СССР 174, 895, 1967, №4.
25. ГРИССЕАХ Р. Теория и практика ионного обмена. ИИ, М., 1963.
26. ЗОТОВ Д.А., НАСЛОВ В.Н., ЧЕРНОВ А.И., МЕЛЬЧУК И.А., ПУРАЛОВА М.И., ДАН СССР, 183, 1371, 1968, №6.
27. ГОРОДИЦКИЙ А.Ф., КРАВЧЕНКО А.Ф. Полупроводниковые приборы, изд. "Высшая школа", М., 1967.

28. СЕМЕНКЕВИЧ С.А., ДАН СССР, 158, 442, 1964, № 2.
29. SAH S.T., NOYCE R.M., SHOCJ W. Proc. IRE, 45, 1957, № 9.
30. ИВАНОВА Е.А., НАСИМЕНОВ Д.Н., ЦАРЕНКОВ Б.В., Радиотехника и электроника, 10, 703, 1964, №4.
31. FRIDANDER H.Z. J. Polymer Sci., Part C. Polymer Simposial № 4, Paris, 1963, Part 2, p. 1447 (1964).
32. НАИТ С.С. Полупроводники в науке и технике, М-И, АН СССР, т. I, 1957, стр. 17.
33. YAMAMOTO K., KARAKU. 42, 831, 847 (1959).
34. TROBELL T., J. Gen. Physiol., 31, 265, 1961.
35. TROBELL T. Biophys. J. Suppl., 2, 27, 1962.
36. TROBELL T., Arkiv Kemi., 18, 401, 1961.
37. LAKSHMINARAYANATHAN N. Chem. Rev., 65, 492, 1965.

Поступила в редакцию
19.XI.1969