

06;12

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГЕРМАНИЙ-“АКТИВНЫЙ” ЭЛЕКТРОЛИТ

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

В последние годы в связи с ухудшением экологической обстановки все более актуальной становится проблема разработки новых простых, надежных и дешевых химических сенсоров. Поскольку электрофизические параметры межфазной границы в системе полупроводник-электролит являются весьма чувствительными к составу электролита и адсорбции различных ионов и молекул из раствора, весьма перспективными химическими сенсорами для контроля pH и обнаружения различных ионных и молекулярных примесей в жидких средах являются сенсоры на базе системы полупроводник-электролит [1,2]. Особенно многообещающим представляется использование для этой цели системы полупроводник-“активный” электролит, в которой сорбция адсорбата из окружающей среды приводила бы к изменению электрофизических характеристик не только межфазной границы раздела, но и самого электролита. В настоящей работе впервые сообщается о реальной возможности использования в качестве такого активного электролита полиэлектролитного гидрогеля, который, с одной стороны, обладает ионной проводимостью, а с другой — способен существенно изменять свои свойства в результате различных внешних воздействий, в том числе и вследствие сорбции определенных молекул из внешнего раствора [3].

В работе использовался гидрогель полиметакриловой кислоты (ПМК), полученный свободнорадикальной полимеризацией в присутствии сшивателя, и затем равновесно набухший в дистиллированной воде при $hY = 6.5$. Содержание сухого полимера составляло 1%. В образец гидрогеля, имеющий форму цилиндра, объемом 5–10 см³, вводили германиевый и полевой электроды, представлявшие собой пластинки прямоугольной формы площадью около 1 см² и толщиной 0.3 и 0.1 мм соответственно, расположенные параллельно друг другу на расстоянии ~ 4–5 мм. Использовался монокристаллический германий n -типа с удельным сопротивлением 30 Ом · см. Полевой электрод был изготовлен из платинированной платины.

Измерялась зависимость поверхностной проводимости полупроводника σ_s от его электродного потенциала φ_e ; при

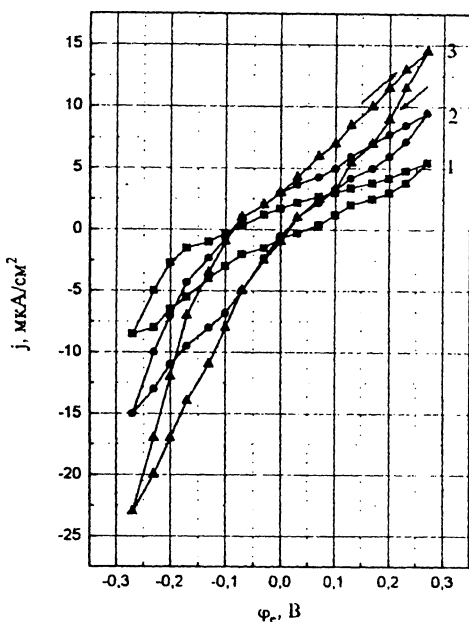


Рис. 1. Вольтамперные характеристики контакта германий-гидрогель ПМК в квазиравновесном (1) и неравновесном (2) состояниях. Для сравнения показана вольтамперная характеристика контакта германий-0.01N водный раствор KBr (3).

этом использовалась методика эффекта поля в электролите на пилообразном сигнале (частота — 0.1 Гц, амплитуда — 0.3 В). По полученным зависимостям $\sigma_s(\varphi_e)$ рассчитывали соответствующие зависимости поверхностного потенциала полупроводника ψ_s от φ_e . Кроме того, измерялись вольтамперные характеристики контакта германий — гидрогель ПМК.

Было обнаружено, что через несколько десятков минут после введения германиевого и полевого платинового электродов в гидрогель достигалось квазиравновесное состояние системы полупроводник-электролит, которое сохранялось в течение нескольких часов. Вольтамперная характеристика контакта германий-гидрогель в этом квазиравновесном состоянии более пологая, чем для системы германий — “стандартный” водный электролит (рис. 1). Это позволяет работать с рассматриваемой системой в более широкой области электродных (и соответственно поверхностных) потенциалов. На рис. 2 показана рассчитанная из данных по поверхностной проводимости германия зависимость $\psi_s(\varphi_e)$. Видно, что эта зависимость в диапазоне $-0.15 \text{ В} < \varphi_e < 0.1 \text{ В}$ близка к прямой с углом наклона 45° ,

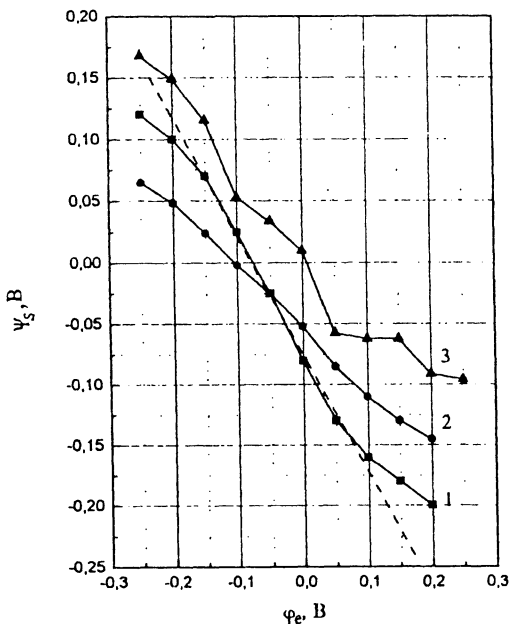


Рис. 2. Зависимости поверхностного потенциала германиевого электрода от электродного потенциала для системы германий-гидрогель ПМК в квазиравновесном (1) и неравновесном (2) состояниях. Для сравнения показана аналогичная зависимость для контакта германий-0.01N водный раствор KBr (3).

что свидетельствует о достаточно низкой плотности электронных состояний на границе раздела германий-гидрогель [4].

После периода квазиравновесия наступало нестабильное состояние системы. При этом угол наклона кривой $\psi_s(\phi_e)$ отклонялся от 45° и приближался к углу наклона зависимости $\psi_s(\phi_e)$ для контакта германий-водный электролит, а вся зависимость $\psi_s(\phi_e)$ испытывала аperiодические анодные или катодные смещения (рис. 2). Одновременно увеличивались токи утечки через границу раздела Ge-гидрогель (см. рис. 1). Эта нестабильность связана, по-видимому, с медленными механическими релаксационными процессами в геле, обусловленными как упругими деформациями, возникшими при введении в гель электродов, так и его хемомеханическим откликом на приложение электрического поля [5].

Из полученных экспериментальных результатов следует, что электрофизические характеристики системы Ge-гидрогель являются весьма чувствительными к хемомеханическим процессам, происходящим в геле. Перспективы

использования системы полупроводник-“активный” гидрогель для создания химических сенсоров нового типа представляются вполне реальными.

Список литературы

- [1] *Seiyama T.* In: Chemical sensor technology. V. 1, 1988, Amsterdam: Elsevier. P. 1-13.
- [2] *Gopel W., Jones T.A., Seiyama T., Zemel N.J.* In: Sensors. A comprehensive survey. V. 2, 1991, Weinheim: VCH. P. 29-61.
- [3] *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 4779-4783.
- [4] *Мямлин В.А., Плесков Ю.В.* Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965. 338 с.
- [5] *Osada Y.* Conversion of chemical into mechanical energy, in *Advances of Polymer Physics*, EPS, Berlin, 1986. P. 1-46.

Московский
государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
20 июня 1996 г.