

# **Устройства функциональной электроники**

# Функциональная молекулярная электроника

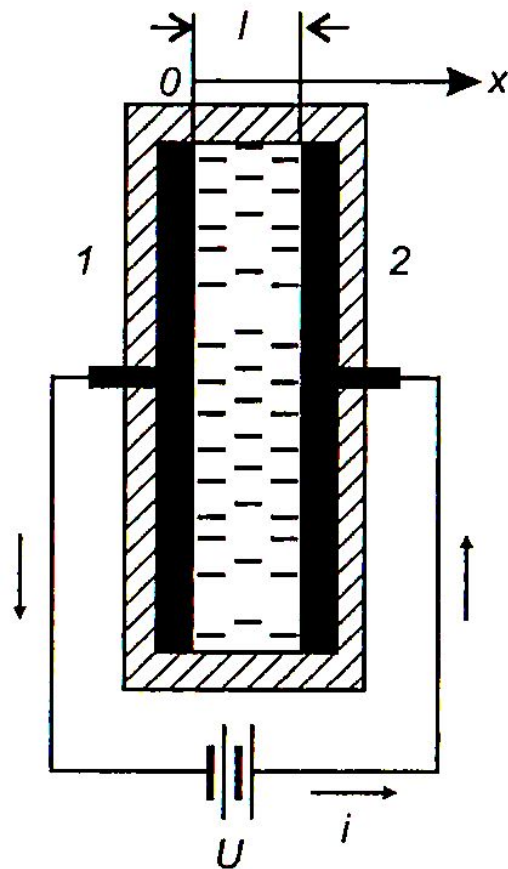
## Хемотроника

До сих пор мы рассматривали явления и процессы, протекающие в твердых телах, на основе которых созданы разнообразные элементы и устройства функциональной электроники.

Мы не рассматривали процессы, происходящие в жидкостях и на границе жидких фаз, которые, на самом деле, широко используются для создания информационных и управляющих систем, основанных на процессах.

Это направление функциональной электроники называют **хемотроникой**, или **ионикой**, подчеркивая, что носителями информации в жидких системах являются ионы.

Хемотроника, как научно-техническое направление, возникла на стыке электроники и электрохимии. Ее главная задача сводится к созданию **принципиально новых электрохимических преобразователей информации**, использующих закономерности электроники и физико-химии поверхностных явлений.



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотроника

Подвижность ионов в растворе много меньше, чем подвижность электронов в твердом теле, поэтому электрохимические устройства по своей физической природе являются низкочастотными. Тем не менее системы на жидкостной основе имеют ряд важных и принципиальных преимуществ перед электронными устройствами:

- 1) компактность многофункциональных элементов жидкостных систем, в которых в небольшом объеме может одновременно протекать с разной скоростью множество разнообразных физико-химических процессов. Именно это позволяет реализовать компактные многофункциональные управляющие системы на водной основе;
- 2) возможность перестройки своей внутренней структуры (возможностью внутреннего управления системой). Это свойство жидкой среды может быть использовано для создания управляющих и информационных систем, систем надежных и устойчивых;
- 3) информационные и управляющие системы на жидкостной основе весьма близки к биосистемам.

В настоящее время разработаны различные хемотронные – электрохимические элементы и устройства, которые по физико-химическому действию можно условно разбить на **две большие группы**:

- устройства, механизм работы которых основан на **изменении ионного тока** под влиянием каких-либо внешних факторов. При этом предполагается, что электроды в жидкой среде являются инертными;
- устройства, в которых используются **обратимые и необратимые фазовые переходы**, реализуемые на электродах.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств

При растворении многие вещества распадаются (диссоциируют) на ионы.

- Молекулы **кислот** распадаются на **положительные ионы водорода** и **отрицательные ионы кислотного остатка**.
- Молекулы **солей** распадаются на **положительные ионы металла** и **отрицательные ионы кислотного остатка**.

Распад молекул происходит под влиянием растворителя. В молекулах растворителя центры тяжести положительных и отрицательных зарядов смещены по отношению друг к другу, т. е. молекулы имеют вид диполей. Такая структура приводит к высокой диэлектрической проницаемости растворителя, поэтому при растворении происходит сильное ослабление молекулярных и ионных связей растворяемого вещества и молекулы легко распадаются на ионы. Хорошим растворителем во многих случаях является вода, обладающая высокой диэлектрической постоянной  $\varepsilon \sim 80$ .

- Движение ионов в растворе является беспорядочным, напоминающим хаотическое тепловое движение свободных электронов в металлах и полупроводниках. При воздействии на раствор **внешнего электрического поля** на хаотическое движение ионов накладывается **упорядоченное смещение ионов вдоль поля**. Подвижность ионов значительно меньше подвижности свободных электронов:
  - 1) ионы имеют значительно большую массу, чем электроны,
  - 2) ионы в растворе окружены оболочкой из полярных молекул растворителя.Электропроводность раствора зависит от **концентрации диссоциированных ионов**, **скорости их движения** и **температуры**.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств

Вещества, обладающие **ионной проводимостью**, называются **электролитами**.

При прохождении тока через электролит ионы на электроде

- либо отдают электроны (ионы окисляются),
- либо их принимают (восстановление ионов).

Связанное с этим процессом изменение химического состава раствора, электролита, называется **электролизом**. Электролиз всегда связан с окислительно-восстановительными процессами на электродах.

Пример.

- При прохождении тока через раствор медного купороса положительные ионы меди, двигаясь к катоду, при соприкосновении с электродом захватывают электроны и становятся нейтральными атомами меди – происходит восстановительный процесс. Атомы меди осаждаются на катоде.
- На аноде же при протекании тока происходит окислительный процесс. Если анодный электрод инертный и не участвует в электрохимической реакции, на нем выделяется газообразный кислород, образовавшийся в результате разложения воды, а водород соединяется с отрицательными ионами кислотного остатка, образуя серную кислоту  $H_2SO_4$ .
- Если же анод медный, то состав электролита практически не изменяется за счет того, что происходит растворение анода – медь переходит в раствор, а на катоде выделяется такое же ее количество.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств

В процессе электролиза в системе, содержащей два электрода, погруженных в электролит или полярную жидкость (электрохимическая ячейка), возникает явление **поляризации**, т. е. появление между электродами ячейки некоторой собственной разности потенциалов, по своему знаку противоположной напряжению, поступающему на ячейку из внешней цепи – электрохимическая ячейка превращается в источник встречной ЭДС.

В процессе электролиза различают химическую и концентрационную поляризацию.

**Химическая поляризация** возникает в том случае, когда затруднены процессы разряда ионов на электродах.

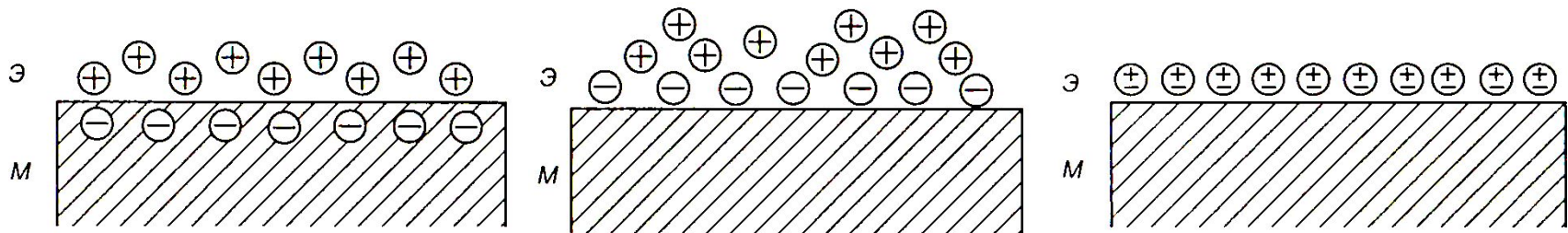
**Концентрационная поляризация** возникает во время электролиза из-за различия концентраций электролита в анодном и катодном пространствах, в результате электрохимическая ячейка превращается в концентрационный элемент. Электрический ток в таком элементе возникает за счет разности концентраций ионов у катода и анода. Этот вид поляризации существенно уменьшается при принудительном перемешивании электролита. Для ограничения процесса перемешивания жидкости весьма часто в междуэлектродное пространство устанавливают капилляры или пористые перегородки

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Двойной электрический слой

Процессы, при которых металлические электроды, размещенные в жидкой среде, **отдают (принимают) реагирующим ионам или молекулам электроны**, называются **электрохимическими**. Эти процессы протекают в пределах тонкого поверхностного слоя – двойного электрического слоя на границе электрод-раствор. Толщина слоя составляет величину порядка нескольких ангстрем. Напряженность электрического поля в этой области достигает величины  $\sim 10^6$  В/см, что обуславливает огромное влияние двойного слоя на механизм и кинетику электродных реакций.

Механизм образования этого слоя может быть различным: 1) ионогенным, 2) адсорбционным, 3) ориентационным.



1. Ионы из металлического электрода могут переходить в раствор до установления термодинамического равновесия. Слой раствора у поверхности металла заряжается положительно, а поверхность самого электрода в результате избытка электронов заряжается отрицательно.
2. При адсорбционном механизме двойной электрический слой образуется за счет избирательной адсорбции ионов одной из фаз на поверхности другой.
3. При ориентационном механизме образования двойного слоя происходит адсорбция дипольных молекул растворителя на поверхности раздела фаз при соответствующей ориентации диполей.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Двойной электрический слой

Двойной электрический слой, учитывая только электростатические силы, можно представить в виде **плоского конденсатора**, одной из обкладок которого является заряженная поверхность электрода, а другой – слой расположенных у электрода ионов противоположного знака.

**Ионы внешней**, т. е. лежащей в растворе, **обкладки двойного слоя** можно разбить на две части.

- Одна часть образована ионами, непосредственно прилегающими к поверхности электрода. Эти ионы прочно адсорбированы на поверхности и формируют **плотный слой**, называемый слоем Гельмгольца. Толщина этой части двойного слоя определяется ионным радиусом.
- Остальные ионы двойного слоя образуют вторую часть слоя – **диффузный слой** – слой Гуи.

В области плотной части двойного слоя происходит резкое падение потенциала, а в диффузной части наблюдается слабое изменение потенциала. Разность потенциалов между границей плотной части двойного слоя и внешней границей диффузной части называется **электрокинетическим потенциалом**, или **дзета-потенциалом**  $\zeta$ .

Благодаря малой толщине двойной электрический слой обладает высокой емкостью, порядка  $10^5 - 10^6$  мкФ/м<sup>2</sup>, внутри него действует обычно очень большая напряженность электрического поля  $\sim 10^7 - 10^8$  В/м.



# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств

Большинство электрохимических реакций можно разбить на три основных последовательных стадии:

- 1) **подвод** реагирующего вещества к электроду;
- 2) электрохимическая стадия **разряда** или **ионизации**;
- 3) **отвод** прореагировавших веществ от поверхности электрода или **образование новой фазы**.

На первой и последней стадиях подвода и отвода вещества основную роль играют процессы **диффузии**.

Кроме диффузии вещество к электроду может подаваться либо **миграцией (дрейфом)** под действием электрического поля, если реагирующая частица заряжена, либо **конвекцией**. В естественных условиях конвекция происходит при перемещении вещества из-за различия температуры в отдельных местах электролита и, как следствие, различия плотностей. Интенсивность конвекции при этом тем больше, чем больше разность температур, теплопроводность и коэффициент объемного расширения вещества, чем меньше его вязкость.

### Диффузная кинетика

При электрохимической реакции в результате окисления или восстановления компонентов электролита в приэлектродных слоях непрерывно изменяется концентрация этих компонентов. Возникающие за счет градиента концентраций **диффузионные процессы направлены в сторону выравнивания разности концентраций**.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Диффузная кинетика

Плотность электрического тока, определяемого диффузией, равна

$$J = nFD \frac{dN}{dx},$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;  $F$  – число Фарадея,  $D$  – коэффициент диффузии,  $N$  – концентрация ионов.

В случае стационарной диффузии, т. е. диффузии с постоянной скоростью, плотность тока можно записать в виде

$$J = nFD \frac{N_V - N_S}{d},$$

где  $N_V$  и  $N_S$  – концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме электролита и у поверхности электрода, соответственно;  $d$  – толщина диффузионного пограничного слоя.

С ростом плотности тока  $J$  величина  $N_S$  уменьшается и стремится к нулю. В результате плотность достигает своего предельного значения. Если не учитывать миграции и конвекции, то

$$J = nFD \frac{N_V}{d}.$$

Изменение потенциала электрода, связанное с изменением концентрации ионов при протекании тока, определяется выражением

$$\Delta U = \frac{RT}{nF} \ln \frac{N_S}{N_V} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{J}{J_{max}} \right),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура системы.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Фазовые переходы на электродах

Кроме хемотронных устройств, основанных на учете особенностей диффузионной кинетики, большое разнообразие элементов и устройств разработано при использовании **закономерностей электроосаждения и растворения твердой фазы**.

Твердофазные, или конденсированные, хемотронные устройства основаны на возможности **изменения массы электрода под действием постоянного тока**.

При погружении металлического электрода в раствор соли того же металла и подачи на него с помощью второго электрода напряжения через раствор потечет электрический ток, и **в зависимости от направления тока на электроде будет осаждаться или растворяться металл** по реакции  $Me \leftrightarrow Me^{n+} + n \cdot e$ . По закону Фарадея масса этого металла  $m$  пропорциональна величине заряда  $Q$ , прошедшего по цепи  $m = KQ$ , где  $K$  – электрохимический эквивалент.

Часто реакция приводит к образованию новой фазы.

**Катодное восстановление** ионов металла  $Me^{n+} + n \cdot e \rightarrow Me$  происходит при сдвиге потенциала электрода от равновесного значения в более отрицательную сторону. Строение кристаллического осадка зависит от соотношения между скоростью образования новых центров кристаллизации и скоростью роста существующих кристаллитов:

- при большой скорости образования зародышей формируется мелкокристаллический осадок;
- если же скорость роста кристаллов превышает скорость роста зародышей, образуется осадок крупнокристаллический.

Осадок, состоящий из смеси мелких и крупных кристаллов, обычно неустойчив и постепенно изменяется: мелкие кристаллы растворяются, а крупные увеличиваются.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Фазовые переходы на электродах

По сравнению с рассмотренным катодным процессом **анодное растворение** металлов имеет некоторые особенности. При анодном растворении ионы, переходя в раствор, диффундируют в глубь раствора. Плотность анодного тока  $J_a$  в общем случае состоит из миграционного тока  $J_m$  и тока диффузии  $J_d$ .

$$J_a = J_m + J_d.$$

Концентрация ионов  $N$  у поверхности электрода выше, чем в объеме  $N_0$ , и поток диффузии направлен от анода вглубь раствора.

Если **скорость диффузии будет меньше скорости реакции**, то в приэлектродном слое начнут **накапливаться катионы – положительно заряженные ионы**.

Одновременно **увеличится концентрация анионов – отрицательно заряженных ионов**. В результате в приэлектродном слое увеличивается концентрация соли, которая может кристаллизоваться на поверхности анода. Омическое сопротивление границы электрод – электролит резко возрастает, и ток падает. Естественно, уменьшается и скорость растворения электрода. При этом продолжающаяся поляризация такого электрода вызывает резкий сдвиг потенциала в положительную сторону. Это явление сдвига потенциала называется **пассивацией**.

Кроме кристаллизации солей на аноде возможны и другие механизмы пассивации, в частности, образование на электроде адсорбционных слоев кислорода или фазовых окислов.

Образование пассивирующих слоев сопровождается резким изменением параметров всей системы электрод – электролит, что может быть использовано для создания хемотронных устройств.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Электрокинетические явления

**Электрокинетическими явлениями** называются явления, возникающие в двухфазных системах и проявляющиеся 1) либо в возникновении движения одной из фаз по отношению к другой под действием внешнего электрического поля, 2) либо в возникновении разности потенциалов в направлении относительного движения фаз, обусловленного механическими силами.

Электрокинетические явления связаны с существованием в электролите объемного заряда, появляющегося в результате образования диффузного двойного электрического слоя.

Если твердое тело помещено в электролит, то его поверхность приобретет заряд, противоположный заряду ближайших слоев жидкости. При этом та фаза, которая обладает большей диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , становится электроположительной. В связи с этим многие твердые тела, находящиеся, например, в воде, имеющей, как известно, большую диэлектрическую постоянную ( $\epsilon = 80$ ), заряжаются отрицательно.

Если к внешним сторонам диафрагмы, изготовленной из пористого стекла и помещенной в воду, **приложить разность потенциалов**, то в объем со стороны катода **будет заметно прибывать вода**. Это движение жидкости через твердые пористые диафрагмы или капилляры под действием внешнего электрического поля называется **электроосмосом**.

Если, наоборот, **продавливать жидкость через пористую среду**, то на противоположных сторонах диафрагмы возникает **разность потенциалов  $U$** , пропорциональная давлению  $P$ .

Эти электрокинетические явления широко используются при создании различных хемотронных устройств.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Электрокапиллярные явления

Явления, связанные с действием электрических и молекулярных сил на поверхности раздела двух фаз и состоящие в изменении поверхностного натяжения на границе раздела при изменении скачка электрического потенциала на ней, называются **электрокапиллярными**.

Электрокапиллярные явления также обусловлены существованием на поверхности раздела двойного электрического слоя. Работа, требующая для создания поверхности раздела фаз, в случае заряженной поверхности включает в себя работу на зарядку конденсатора.

**Для тел больших размеров** число молекул, расположенных в поверхностном слое, много меньше числа молекул в основном объеме, поэтому **капиллярные явления** для таких тел обычно **несущественны**, тогда как для тел малых размеров они могут играть важную роль.

Поскольку условия, в которых находятся молекулы поверхностного слоя и молекулы объема, различны, различна и их средняя энергия. Разность между энергией всех молекул, находящихся в поверхностном слое, и энергией этих же молекул, если бы они находились в объеме, называют **поверхностной энергией**. Другими словами, поверхностная энергия равна работе, которую необходимо совершить для перенесения молекул из объема в поверхностный слой.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Электрокапиллярные явления

При изменении площади поверхности на бесконечно малую величину  $ds$  при постоянной температуре затрачиваемая работа  $dA$  пропорциональна  $ds$ . Величина  $\sigma = \frac{dA}{ds}$  называется **коэффициентом поверхностного натяжения**, зависящим от природы соприкасающихся тел и их состояния.

В отсутствие внешних сил жидкость, стремясь достичь минимума свободной поверхностной энергии, имеет минимальную площадь поверхности (при данном объеме) и принимает сферическую форму.

Искривление поверхностного слоя приводит к дополнительному давлению на жидкость, зависящему от коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  и кривизны поверхности. При термодинамическом равновесии давление в двух телах, поверхность соприкосновения которых искривлена, будет неодинаковым. Разность давления, называемая **поверхностным давлением**, определяется **формулой Лапласа**

$$P_1 - P_2 = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – давление по разные стороны поверхности раздела двух сред;  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы кривизны поверхности раздела в данной точке.

Для сферической поверхности  $R_1 = R_2 = R$  и  $P_1 - P_2 = \frac{2\sigma}{R}$

Для плоской поверхности раздела  $R_1 = R_2 \rightarrow \infty$ , в этом случае и  $P_1 - P_2 = 0$ , т. е. силы поверхностного натяжения не создают дополнительного давления.

# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Электрокапиллярные явления

На границе соприкосновения трех фаз – жидкости, газа и твердого тела – наблюдаются явления, называемые **смачиванием**.

Свободная поверхность жидкости около твердой поверхности (мениск) искривляется. Явления смачивания характеризуются **краевым углом  $\Theta$**  между смоченной поверхностью твердого тела и поверхностью жидкости.

Мерой смачивания считается величина  $\cos\Theta$ , определяемая по уравнению

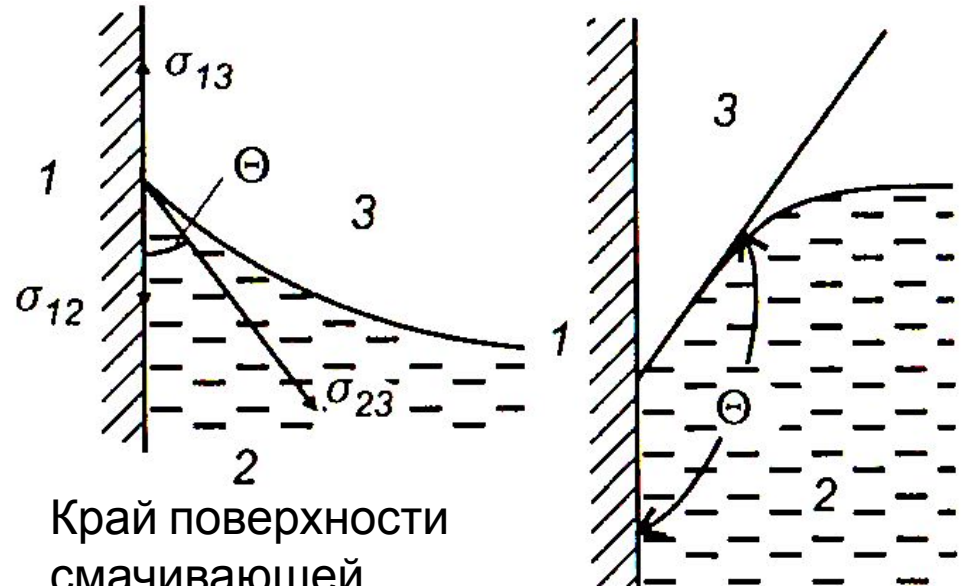
$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}},$$

где  $\sigma_{ik}$  – поверхностные натяжения на трех поверхностях раздела.

Если  $\sigma_{13} > \sigma_{12}$ , то  $\Theta < \pi/2$  жидкость смачивает твердое тело. Если  $\sigma_{13} - \sigma_{12} \rightarrow \sigma_{23}$ , то  $\Theta \rightarrow 0$ , и возникает идеальное смачивание.

Если  $\sigma_{13} < \sigma_{12}$ , то  $\Theta > \pi/2$  жидкость не смачивает твердое тело.

Если  $\sigma_{13} \rightarrow \sigma_{12}$ , то  $\Theta \rightarrow \pi/2$ . Жидкость имеет плоскую свободную поверхность.



Край поверхности смачивающей жидкости

Край поверхности несмачивающей жидкости



# Функциональная молекулярная электроника

## Физические основы хемотронных устройств. Электрокапиллярные явления

В узких цилиндрических сосудах (капиллярах) радиуса  $r$ , погруженных в жидкость, кривизна мениска весьма значительна.

Под действием возникающего при этом поверхностного давления

- уровень жидкости в капилляре поднимается, если жидкость смачивающая,
- уровень жидкости в капилляре, если жидкость несмачивающая.

Мениск в капилляре можно считать частью сферы радиуса  $R = \frac{r}{|\cos\Theta|}$ .

Давление жидкости в капилляре отличается от давления соприкасающегося с ним воздуха, согласно формуле Лапласа, на величину

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma|\cos\Theta|}{r}.$$

Эта разность давления уравнивается весом жидкости  $\rho gh$ , где  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $h$  – высота столба жидкости в капилляре.

Отсюда можно определить высоту поднятия или опускания жидкости в капилляре

$$h = \frac{2\sigma|\cos\Theta|}{\rho gr}.$$

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 1. Диффузионные хемотронные устройства

Работа диффузионных устройств полностью обусловлена изменением концентрации активных компонентов электролита в приэлектродных слоях электролита. Важную роль здесь играют **процессы переноса вещества**:

- **диффузия** (процесс распространения частиц в направлении уменьшения их концентраций, обусловленный тепловым движением частиц и приводящий к выравниванию концентраций),
- **конвекция** (перенос частиц с помощью перемещения самого электролита. При естественной конвекции электролит перемещается из-за различия температуры в разных участках и, следовательно, различной плотности. При вынужденной конвекции перемещение электролита связано с внешним воздействием),
- **миграция** (перенос ионов под действием электрического поля, возникающего внутри электролита при приложении напряжения к электродам).

В окислительно-восстановительных системах существуют и ионы, не участвующие в реакциях, но существенно увеличивающие проводимость электролита, так называемая индифферентная компонента. В связи с этим электрическое поле внутри электролита весьма слабое и **миграцией можно пренебречь**.

В объеме электролита **вдали от электродов** главную роль в переносе ионов играет **конвекция**, а диффузия ионов, из-за малости градиента концентрации, незначительна. **Вблизи электродов** из-за наличия границы скорость перемешивания раствора путем конвекции резко падает, а **диффузия** существенно увеличивается, поскольку вблизи электрода резко изменяется концентрация ионов вследствие реакции, проходящей на электроде. Таким образом, **влиянием конвекции в приэлектродном или диффузионном слое электролита можно пренебречь**, и основным процессом переноса ионов к электродам считать диффузию.

Поскольку на практике диффузионные хемотронные устройства имеют малое межэлектродное расстояние, обычно меньше диффузионного слоя, то процесс диффузии является основным во всем объеме устройства

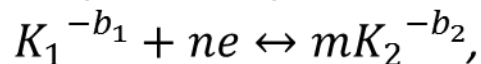
# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 1. Диффузионные хемотронные устройства

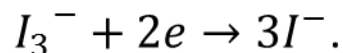
Рассмотрим работу простейшей обратимой окислительно-восстановительной системы – **плоской электрохимической ячейки**, состоящей из двух плоских нейтральных электродов, погруженных в электролит. Размеры электродов значительно больше расстояния между ними.

Пусть в электролите имеются две активные компоненты  $K_1^{-b_1}$  и  $K_2^{-b_2}$ , участвующие в окислительно-восстановительной обратимой реакции

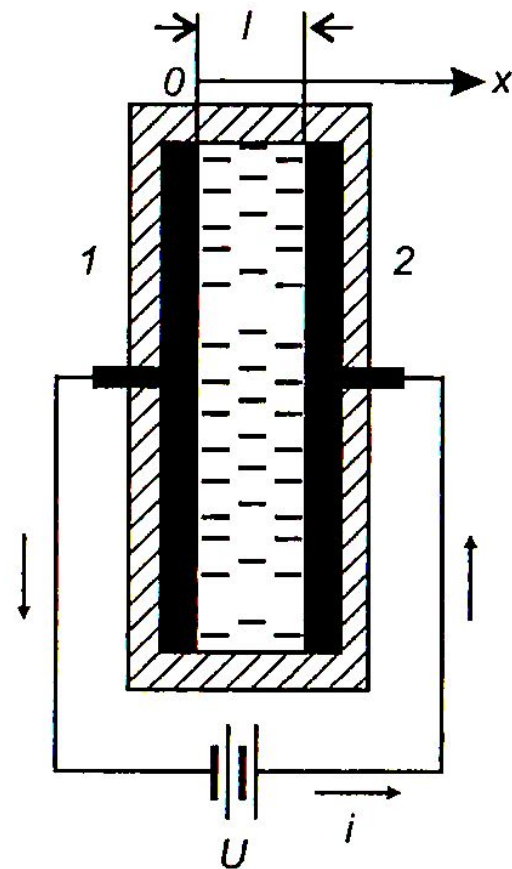
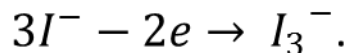


при этом  $b_1 + n = mb_2$ , где  $b$  – валентность ионов,  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $m$  – порядок реакции.

Например, отрицательно заряженные ионы трийодида у катода восстанавливаются до отрицательно заряженного иона йода



А приходящие к аноду отрицательно заряженные ионы йода окисляются до отрицательно заряженных ионов трийодида



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 1. Диффузионные хемотронные устройства

Если скорость реакции на электродах много больше скорости подвода вещества к электродам, приложенное к ячейке напряжение  $U$  распределяется на падение напряжения в объеме электролита  $U_V$  и падение концентрационного напряжения  $U_K$ :  
 $U = U_V + U_K$ , а

$$U_K = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{N_1(l)}{N_1(0)} \cdot \left[ \frac{N_2(0)}{N_2(l)} \right]^m$$

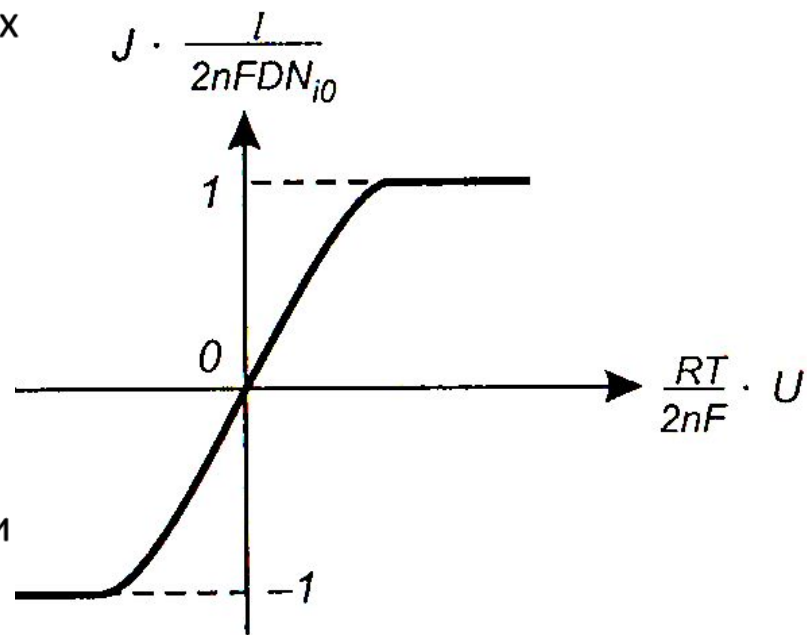
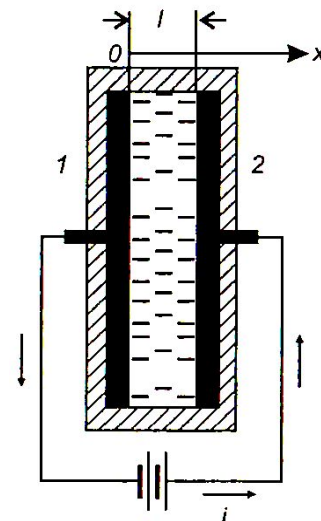
где  $R$  – газовая постоянная,  $F$  – число Фарадея,  $N_1$  и  $N_2$  – граничные значения концентрации активных компонент  $K_1^{-b_1}$  и  $K_2^{-b_2}$  на электродах.

Если начальная концентрация одного из активных компонентов превышает концентрацию другого, плотность тока, текущего через ячейку, определяется следующим выражением

$$J = 2 \frac{nFDN_{i0}}{l} \operatorname{th} \frac{RTU}{2nF}$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $N_{i0}$  – начальная концентрация ионов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции,  $l$  – толщина ячейки.

Симметричность вольт-амперной характеристики связана с тем, что оба электрода ячейки одинаковы.



# Функциональная молекулярная электроника

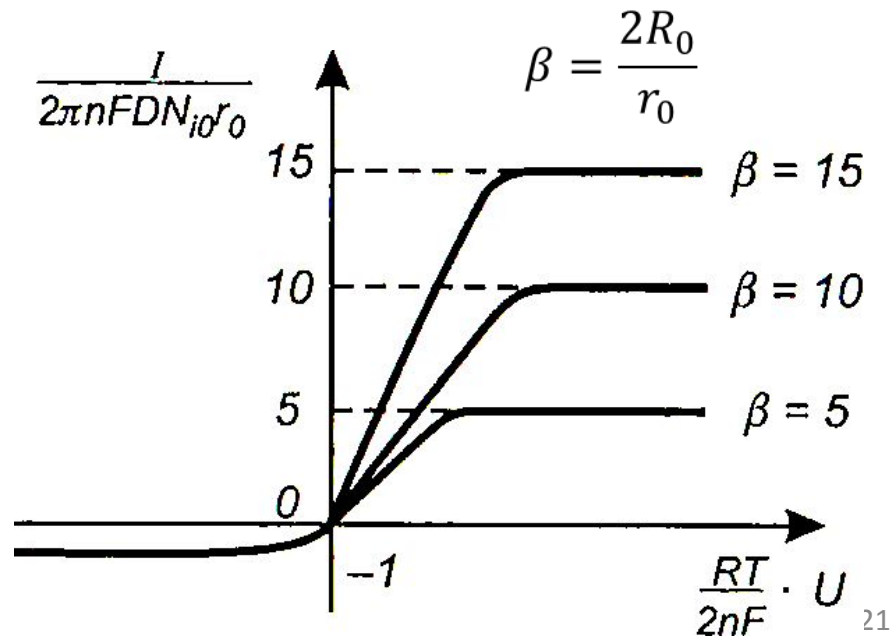
## Хемотронные устройства

### 1. Диффузионные хемотронные устройства

Для получения несимметричной вольт-амперной характеристики и реализации выпрямительного эффекта в ячейке можно использовать ячейки с электродами разной площади. Простейший вариант – **сферическая ячейка**, представляющая собой два концентрических сферических электрода радиусами  $R_0, r_0$ , ( $R_0 > r_0$ ), между которыми находится электролит.

Вольт-амперная характеристика сферической ячейки для случая существенного превышения концентрации одного активного компонента над другим имеет следующий вид

$$I = 4\pi nFD r_0 N_{i0} \frac{1 - \exp\left(-\frac{RT}{nF} U\right)}{\frac{r_0}{2R_0} + \exp\left(-\frac{RT}{nF} U\right)}$$



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

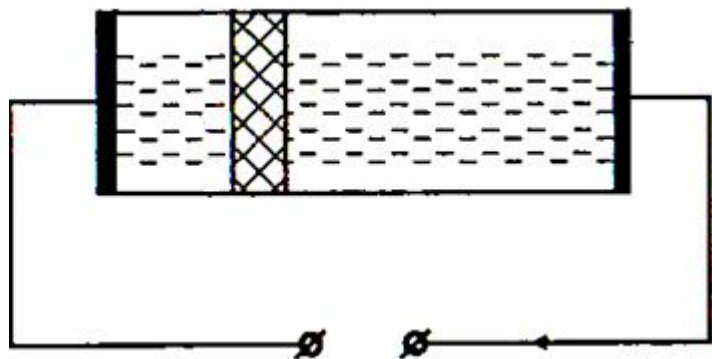
### 1. Диффузионные хемотронные устройства

Для получения выпрямительного эффекта можно использовать ячейку с электродами одинаковой площади, нарушив симметрию с помощью диффузионного барьера, разделяющего общий объем ячейки на две секции и затрудняющий диффузию ионов из одной секции в другую.

В качестве диффузионного барьера можно использовать пористую перегородку или сплошную перегородку с капилляром. При диффузионном потоке ионов  $-D \frac{\partial N}{\partial x}$  через барьер по обе его стороны устанавливаются разные значения концентраций  $\Delta N = \alpha \frac{\partial N}{\partial x}$ , где коэффициент  $\alpha$  называют постоянной диффузионного барьера.

Если диффузионный барьер разбивает плоскую электрохимическую ячейку на две неравные секции длиной  $l$  и  $L$ , причем  $l \ll L$ , то вольт-амперная характеристика может быть представлена в форме

$$I = \frac{2nFSDN_{i0}}{L} \frac{\left(1 + \frac{2\alpha}{L}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{NF}{RT}U\right)\right]}{1 + \left(1 + \frac{2\alpha}{L}\right) \exp\left(-\frac{NF}{RT}U\right)}$$



Предельные токи при  $U > 0$  и  $U < 0$  различны, и коэффициент выпрямления такой ячейки равен  $1 + 2\alpha/L$ . При прямом токе концентрация  $N_i$  в малой секции резко возрастает, и предельный ток велик. При обратном токе концентрация  $N_i$  в малой секции убывает практически до нуля, и предельный ток мал.

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

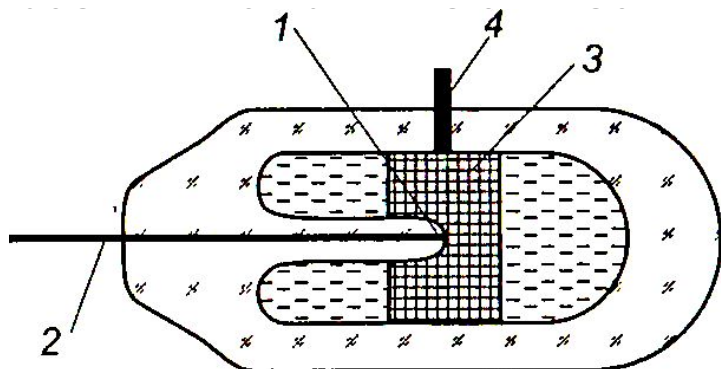
### 1. Диффузионные хемотронные устройства

#### Электрохимический диод

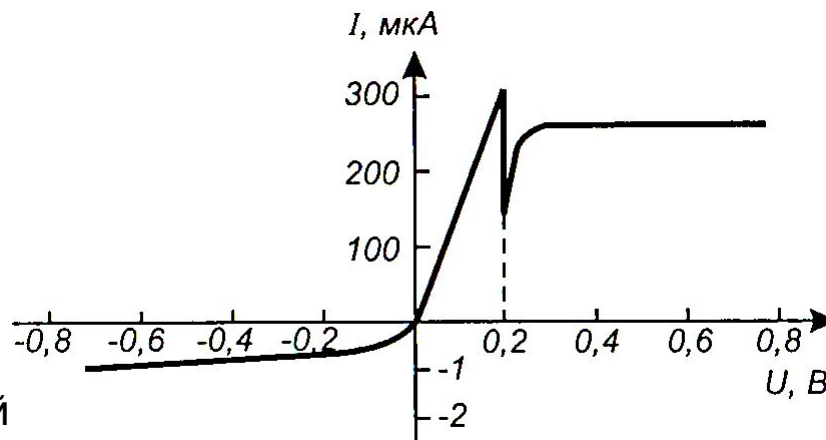
Электрохимический диод представляет собой двухэлектродную ячейку, заполненную электролитом, в который входит окисленная и восстановленная формы вещества. Электроды – инертны. Они образуют с электролитом обратимую окислительно-восстановительную систему.

При подаче напряжения на электроды протекают электрохимические реакции анодного окисления и катодного восстановления.

Через электролит протекает ионный ток. Ионный ток на поверхности электрода переходит в электронный ток. Валентность подошедших к электродам ионов меняется. На аноде ионы теряют электроны и окисляются, а на катоде получают электроны и восстанавливаются. Сами электроды в



1 – платиновый электрод с выводом 2, второй электрод 3 – платиновая сетка, свернутая в цилиндр и соединенная с выводом 4. Площадь второго электрода во много раз больше площади первого.



Образование участка с ОДС связано с выпадением кристаллов йода в прианодной области (электролит – водный раствор йодида калия)

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

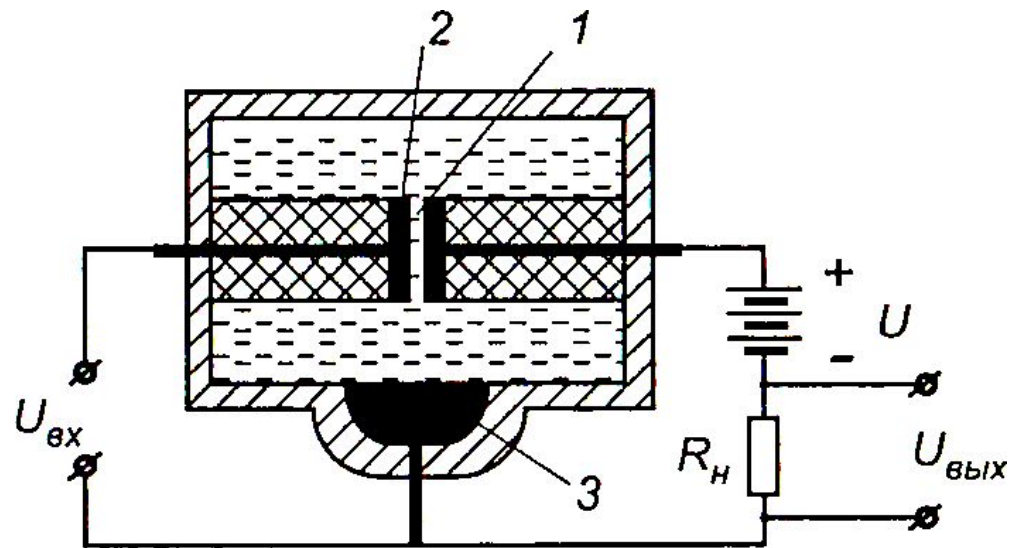
### 1. Диффузионные хемотронные устройства

#### Электрохимический транзистор

В триоде два электрода 1 и 2 из платины образуют щель, играющую роль диффузионного барьера, препятствующего перемешиванию раствора в щели и в общем объеме. Электрод 3 – ртутный.

Электролитом является водный раствор  $HCl$  и  $FeSO_4$ .

Электрод 1 назван эмиттером, электрод 2 – коллектором, а 3 – базой.



При напряжении между эмиттером и базой порядка 0,4 В ионы  $Fe^{2+}$  окисляются на эмиттере до  $Fe^{3+}$ , а на коллекторе восстанавливаются до  $Fe^{2+}$ .

Величина выходного тока, проходящего через эмиттер, определяется концентрацией ионов  $Fe^{2+}$  около коллектора, а концентрация  $Fe^{2+}$  зависит от напряжения между коллектором и базой, т. е. от входного напряжения  $U_{вх}$ .

Транзистор подобен биполярному транзистору типа  $p - n - p$  и работает на низких частотах меньше 1 Гц.



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

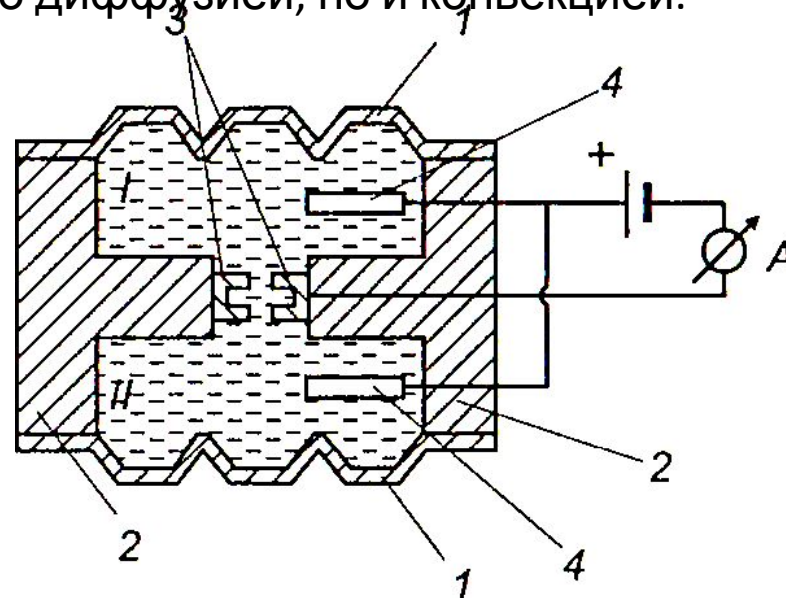
### 1. Диффузионные хемотронные устройства

#### Датчик давления

Принцип действия концентрационных датчиков давления основан на преобразовании механического давления в движение электролита относительно электрода, на котором протекает электрохимическая реакция. Ток через электрод, обтекаемый электролитом, больше, чем ток через электрод, находящийся в неподвижном электролите, поскольку в первом случае движение ионов обусловлено не только диффузией, но и конвекцией.

Гибкие мембраны 1 закрывают торцы цилиндрической электрохимической ячейки. Внутренний объем ячейки разделен выступами корпуса 2 на две камеры I и II, и в канале между камерами размещен катод 3 с отверстием, через которое электролит может перетекать из одной камеры в другую. Внутри камер размещены аноды 4. Ячейка заполнена водным и спиртовым раствором йодид-трийодида. Обычно концентрация восстановленной формы электролита существенно превышает концентрацию окисленной формы.

Под влиянием внешнего давления на мембрану раствор перетекает через отверстие в катоду из одной камеры в другую. Благодаря этому диффузия ионов  $I_3^-$  к катоду возрастает за счет искусственной конвекции и ток во внешней цепи  $I_{\text{ВЫХ}}$  увеличивается. Выходной ток пропорционален скорости протекания электролита и, следовательно, величине приложенного давления.



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 2. Электрокинетические хемотронные устройства

В системе, в которой вещество находится в двух фазах, разноименно заряженных, при наложении электрического поля фазы начинают двигаться относительно друг друга. Естественно, положительная фаза движется к катоду, а отрицательно заряженная к аноду. Такое **электрокинетическое движение** зависит не только от величины приложенного электрического поля, но и от формы и размера тел, структуры двойного электрического слоя, свойств жидкости или газа.

Если в электрическом поле находится крупное твердое тело, контактируемое с жидкостью (пористая перегородка, пропитанная жидкостью, капилляр, наполненный жидкостью), то происходит движение жидкости, а не твердого тела, а само движение называют **электроосмосом**.

Наблюдаются и **обратные электрокинетические эффекты**:

- разность потенциалов, возникающая при движении жидкости через пористую перегородку под влиянием внешнего давления, – **потенциал течения**;
- разность потенциалов возникающая между электродами, расположенными на разной высоте в сосуде с жидкостью при оседании твердых частиц под действием силы тяжести – **потенциал оседания**, или **сидементация**.

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 2. Электрокинетические хемотронные устройства

Многие хемотронные устройства созданы на основе электрокинетических явлений. Используются два вида систем.

1. Первая система из твердой и жидкой фазы, находящаяся **вне электрического поля**. В такой системе под действием внешнего давления **жидкость течет через пористую перегородку**, и между металлическими электродами, расположенными по обе стороны перегородки, **возникает разность потенциалов (потенциал течения)**. Возможен и другой вариант, когда под действием силы тяжести в **жидкости движутся твердые частицы** и между металлическими электродами, расположенными на разной высоте, **возникает разность потенциалов (потенциал седиментации)**.
2. Вторая система из твердой и жидкой фазы находится **во внешнем электрическом поле**, созданном напряжением, приложенным к помещенным в жидкость электродам. В этом случае под действием электрического поля **происходит движение жидкости** через пористую перегородку (**электроосмос**) либо под действием электрического поля **движутся** находящиеся в жидкости **твердые частицы относительно жидкой фазы (электрофорез)**.

В режиме, соответствующем **первой группе** явлений, **механическая энергия движения преобразуется в электрическую**, а в режиме, соответствующем **второй группе** электрокинетических явлений, **электрическая энергия превращается в механическую**.

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

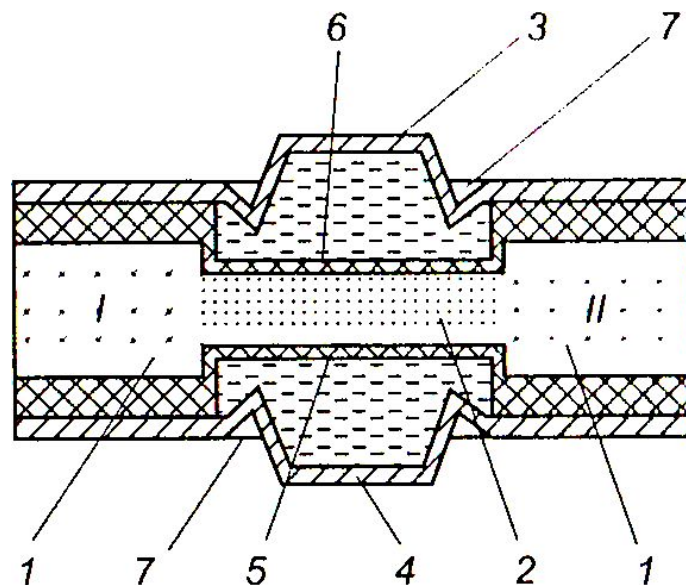
### 2. Электрокинетические хемотронные устройства

**Датчик давления** представляет собой стеклянное кольцо, вдоль внутреннего периметра которого размещен пористый диск 2 из стеклянной массы, который делит полость кольца на две камеры I и II, заполненные электролитом.

Дюралюминиевые гибкие мембраны 3 и 4 расположены по обеим сторонам кольца и укреплены сверху и снизу полиэтиленовыми шайбами 7. Электроды 5 и 6 обычно изготовлены из мелкой алюминиевой сетки. Эти чашеобразные электроды соприкасаются с мембранами так, что последние могут служить контактами ячейки.

Во время работы устройства входное давление, воздействующее на мембрану, заставляет электролит перетекать через пористую перегородку, создавая на электродах разность потенциалов, пропорциональную измеряемому давлению.

Такой преобразователь можно использовать в микрофонах, гидрофонах, виброметрах, сейсмических приемниках, измерителях ударной волны при взрывах и т. д.



# Функциональная молекулярная электроника

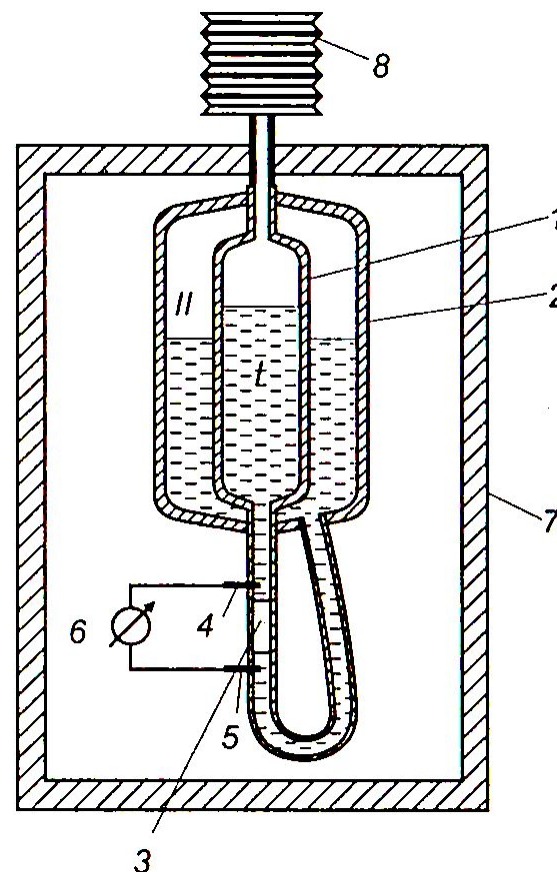
## Хемотронные устройства

### 2. Электрокинетические хемотронные устройства

Функциональное устройство для измерения скорости подъема самолета.

Камеры I и II в виде трубок 1 и 2 разделены пористой перегородкой 3, по обеим сторонам которой размещены электроды 4 и 5. Электроды подключены к измерительному прибору 6. Устройство помещено в закрытый, термически изолированный корпус 7. Трубка 1 заканчивается гидростатической головкой, представляющей собой металлический сиффон или тонкую резиновую диафрагму 8. Воздух в верхней части трубки 2 изолирован от воздействия атмосферного давления стенкой. В верхней части трубки 1 воздух подвергается воздействию атмосферного давления через диафрагму. Во время подъема самолета внешнее давление уменьшается, диафрагма раздувается и воздух в трубке 2 расширяется, заставляя электролит в трубке 1 подниматься. Происходит перетекание электролита через пористую перегородку 3, и прибор 6 показывает разность потенциалов.

В устойчивом состоянии, когда электролит не перетекает через перегородку, прибор не дает выходного сигнала. Это позволяет следить за скоростью набора высоты самолета.



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 2. Электрокинетические хемотронные устройства

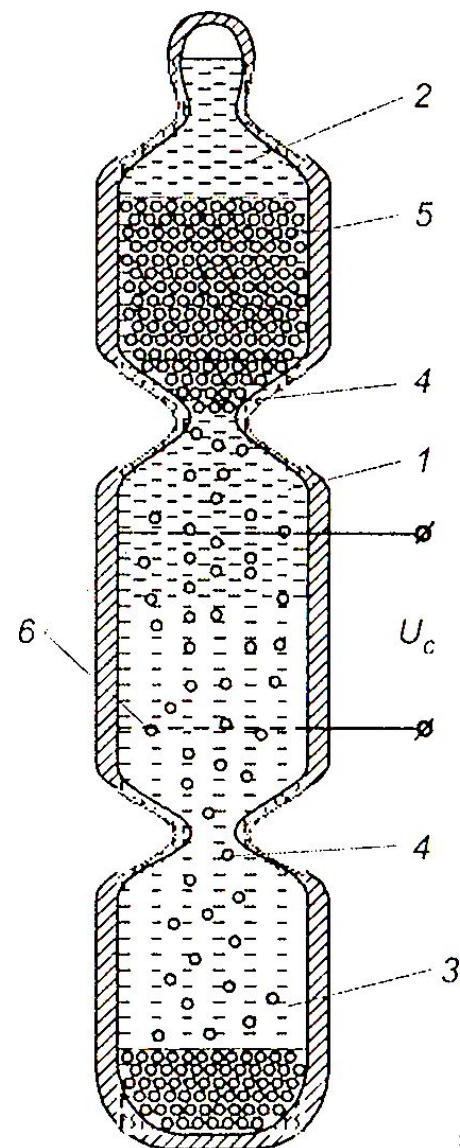
Устройство для измерения ускорения и вибраций состоит из измерительной камеры 1 и двух вспомогательных камер 2 и 3, соединенных с измерительной камерой капиллярами 4. Камера 2, в которой находится дисперсная фаза 5, используется для заливки и герметизации устройства. В камере 1 расположено два сетчатых электрода 6. На дне камеры 3 скапливается дисперсная фаза, прошедшая через измерительную камеру.

При ускорении объекта, на котором расположено данное устройство, между электродами возникает потенциал седиментации  $U_c$ , пропорциональный величине этого ускорения

$$U_c = \frac{\varepsilon \zeta r^3}{3\eta\sigma} (\rho - \rho_0) N a,$$

где  $r$  – радиус частицы;  $\eta$  – вязкость жидкости;  $\sigma$  – электропроводность дисперсной фазы;  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная жидкости;  $\rho$  – плотность дисперсной фазы;  $\rho_0$  – плотность жидкости;  $\zeta$  – дзета-потенциал,  $a$  – ускорение частиц.

Это функциональное устройство может быть использовано для измерения вибрации и ускорения в различных летательных аппаратах.



# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 3. Твердофазные хемотронные устройства

Явления, возникающие на границе электролита с металлическим электродом, можно разделить на две группы.

1. К первой группе относятся обратимые явления, обусловленные **растворением или осаждением металла** в соответствии с реакцией



Согласно этой реакции изменяется масса электрода. Количество осажденного или растворенного металла пропорционально прошедшему через электрическую ячейку заряду (закон Фарадея).

2. Ко второй группе явлений, возникающих на границе электролита с электродом, относятся необратимые явления – **образование на металлических электродах окисной пленки** и изменение ее свойств под влиянием поляризующего тока.

При анодном растворении металлов скорость диффузии катионов, перешедших в раствор, не ограничивает скорости электродной реакции, поскольку положительно заряженные ионы, переходя в электролит, диффундируют к катоду.

Если скорость диффузии меньше скорости реакции, в прианодном пространстве накапливаются катионы. Благодаря электронейтральности раствора одновременно в этой области увеличивается концентрация и анионов. Это приводит к локальному увеличению концентрации соли в прианодном пространстве и к возможной кристаллизации твердой соли на поверхности анода. Возникает беспористый слой, покрывающий электрод и отделяющий его от раствора. Резко снижается при этом скорость растворения, и электрод переходит в пассивное состояние.

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 3. Твердофазные хемотронные устройства

#### Управляемое сопротивление

В герметически закрытом корпусе 1 размещены два электрода 2 и 3.

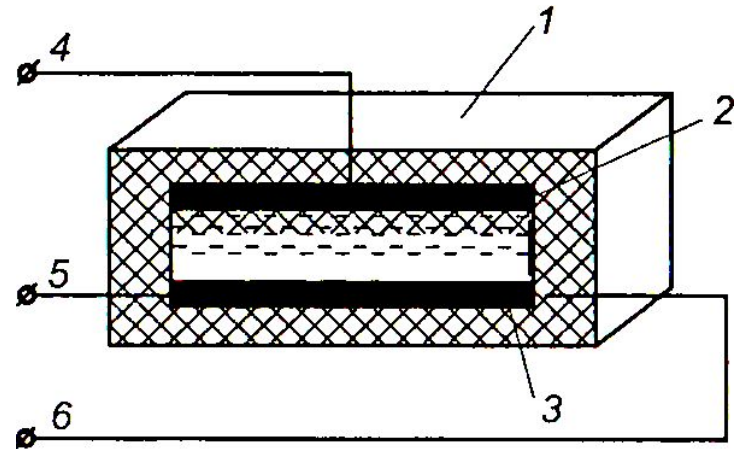
Последний электрод из инертного металла (платина, родий) – резистивный, сопротивление его и является выходной величиной. Электрод 2 – управляющий. Он изготовлен из металла, соль которого содержится в электролите. Например, медный электрод и в электролите растворена серноокислая медь.

Управляющее сопротивление имеет три вывода 4, 5 и 6. Выводы 5 и 6 подключаются к измерительной цепи.

При подаче напряжения к выводам 4, 5 через электролит протекает ток такой полярности, при которой резистивный электрод 3 является катодом, и на нем происходит электролитическое осаждение меди из раствора. Управляющий электрод 2, являясь анодом, при этом растворяется.

При изменении полярности управляющего сигнала меняется и роль электродов 2 и 3.

Осаждение меди на резистивном электроде 3 или растворение меди резистивного электрода изменяют его сечение и, следовательно, сопротивление электрода, измеряемое на выходных контактах 5, 6.





# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

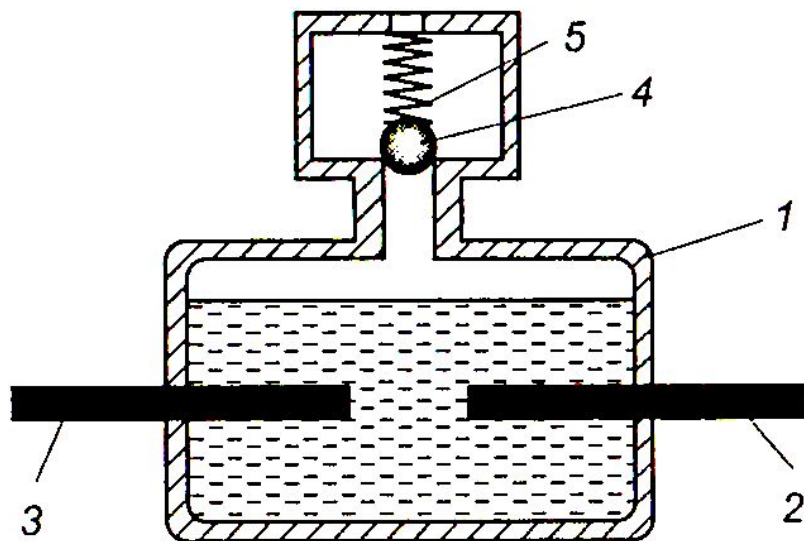
### 3. Твердофазные хемотронные устройства

**Электрохимические запоминающие устройства** преобразуют импульсы напряжения в сигналы двойного кода. В электрохимических элементах нет движущихся частей, они обладают малым весом, запись, воспроизведение и хранение информации реализуются достаточно простым способом.

Один из вариантов. Элемент памяти состоит из корпуса *1*, в котором размещены два платиновых электрода *2* и *3*, погруженные в раствор хлорида меди, и разгрузочного клапана *4* для выпуска газов, образующихся при вторичных реакциях. В клапане имеется пружина *5*, загоняющая шар в выпускное отверстие.

При приложении постоянного напряжения к электродам на катоде осаждается медь. После снятия напряжения на катоде остается покрытие из меди. В результате создается гальванический элемент, ЭДС которого определяется разностью электрохимических потенциалов меди и платины. Эта величина составляет 0,519 В.

Знак ЭДС будет зависеть от полярности заряженного напряжения. Два альтернативных состояний или сигналов будут соответствовать логическим «1» и «0».



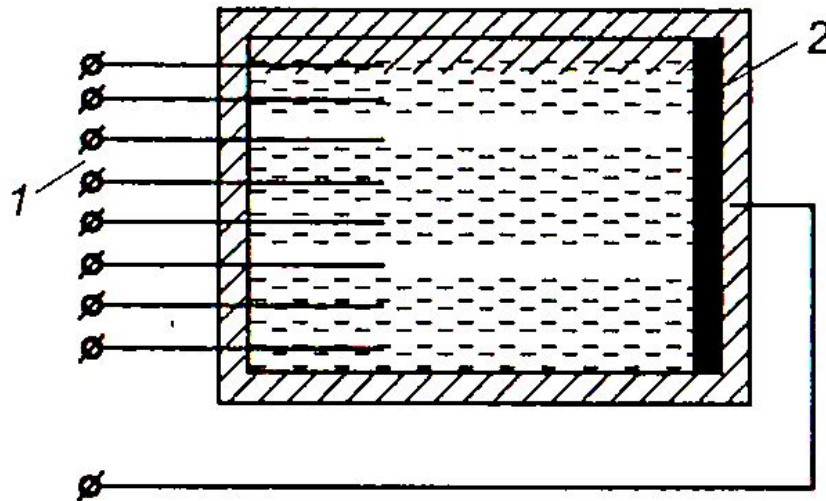
# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 3. Твердофазные хемотронные устройства

#### Электрохимические запоминающие устройства

Другой вариант. Ячейка содержит раствор хлорида цинка, в котором размещена система медных анодов 1 и один медный катод 2. До пропускания тока разность потенциалов между катодом и любым анодом равна нулю. Если подать напряжение на один из анодов, отрицательное по сравнению с напряжением на катоде, потечет ток и на аноде будет осаждаться цинк, а медный электрод 2 будет растворяться (запись информации).



Если теперь отключить внешний источник, то между анодом, через который шел ток, и катодом будет существовать ЭДС, равная примерно 1 В. Это связано с тем, что мы зарядили электрохимический элемент. Анод при прохождении тока покрылся слоем цинка, и возникает разность потенциалов между цинковым и медным электродами, погруженными в раствор хлорида цинка.

Имея множество анодов, можно записать достаточно сложную информацию.

Для стирания информации необходимо пропустить ток обратного направления, т. е. подать на соответствующий анод положительный потенциал относительно потенциала электрода 2.

Считывание информации осуществляется простым измерением разности потенциалов между общим электродом и данным анодом, данным элементом памяти ЗУ.

# Функциональная молекулярная электроника

## Хемотронные устройства

### 3. Твердофазные хемотронные устройства

#### Электрохимические запоминающие устройства

Третий вариант. Элемент памяти изготовлен из изолирующего материала в виде замкнутой ячейки, заполненной раствором сульфата меди  $CuSO_4$ . В ячейке размещены два электрода  $1$  из золота или платины, изолированные со всех сторон, за исключением встречных торцов, разделенных узким зазором  $2$  толщиной порядка  $1 - 10$  мкм. На внутренней противоположной стенке ячейки напротив зазора расположен медный электрод  $3$ . Если зазор  $2$  заполнен раствором, то его сопротивление достаточно велико. При подаче к электродам  $1$  потенциала, отрицательного по отношению к электроду  $3$ , медный электрод начнет растворяться и в зазоре  $2$  происходит осаждение меди.

За определенное время – время записи информации – зазор между электродами  $1$  замкнется осажденной медью и сопротивление между ними резко упадет. При подаче на электроды  $1$  потенциала, положительного относительно медного электрода, осажденная в зазоре медь растворяется и ячейка восстанавливает свое прежнее состояние высокого сопротивления зазора между электродами  $1$ . Следовательно, ячейка может находиться в двух состояниях – с малым сопротивлением зазора и большим сопротивлением, которые можно сопоставить логическим «1» и «0», соответственно.

