

УДК 537.311.33:542.931

ВОДА КАК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ МАТЕРИАЛ

В. Н. Маслов и Ю. А. Зотов

1. Аналогия между полупроводниками и водными растворами электролитов

Более 10 лет назад Рейсс и Фуллер^{1,2} указали на качественную аналогию между электронными полупроводниками (например, германием) и растворами электролитов. По их мнению, химическое приближение облегчало понимание физико-химических явлений в полупроводниковых кристаллах. В дальнейшем эта концепция, действительно, была с успехом использована при рассмотрении химического равновесия и взаимодействия примесей и дефектов в кристаллических полупроводниках^{3,4}.

С точки зрения указанной аналогии как вода, так и германий, представляют собой диэлектрическую среду, в которой движутся и взаимодействуют заряженные частицы. Как известно, вода обладает электропроводностью, которая обусловлена диссоциацией на ионы H^+ и OH^- , причем произведение концентраций этих ионов при данной температуре есть величина постоянная

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad (1)$$

Это соотношение является точным аналогом выражения, представляющего произведение концентраций дырок и электронов в полупроводнике с собственной проводимостью:

$$n \cdot p = n_i^2 = K_i \quad (2)$$

Так как K_w и K_i являются константами равновесия и зависят только от температуры, можно вычислить энергию диссоциации при постоянном давлении на основе уравнения Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3)$$

Эта энергия для воды оказывается равной 13,5 ккал/моль или 0,59 eV на молекулу, а для германия ~15,7 ккал/моль или 0,68 eV на связь. Как известно, энергия ионизации атомов германия или кремния определяет значение ширины запрещенной зоны в этих полупроводниках.

Фазовые превращения, происходящие в воде, а также и другие более сложные явления ограничивают рассматриваемую аналогию. Во всех случаях ΔH° несколько зависит от T , что приводит к отклонениям от линейности. В случае полупроводников это проявляется в виде зависимости ширины запрещенной зоны от температуры.

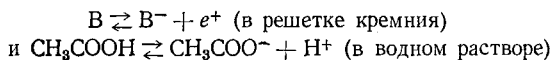
Выражения (1) и (2) применимы не только при диссоциации чистых веществ, но и в случае присутствия ионизированных примесей, когда концентрации носителей заряда противоположных знаков не равны. Добавление к воде кислоты вызывает повышение концентрации H^+

сверх равновесного значения и одновременно снижает концентрацию OH^- , так что значение K_w остается постоянным. Соответствующий процесс происходит в полупроводниках и состоит в снижении концентраций электронов при введении акцепторной примеси, повышающей концентрацию дырок. Таким образом, термины «*n*-тип» и «*p*-тип» проводимости становятся аналогами терминов «основной» и «кислотный». Напомним в этой связи, что фундаментальное понятие физики полупроводников «уровень Ферми» идентично электрохимическому потенциалу или парциальной молекулярной свободной энергии электронного газа на электрон⁵. Поэтому положение уровня Ферми в запрещенной зоне становится аналогом показателя pH водного раствора. Положение уровня Ферми в верхней части запрещенной зоны соответствует «основному» раствору, а в нижней части — «кислотному». В связи с этим нейтрализация кислоты основанием или растворение в воде соли сильного основания (например KCl) — аналог процесса компенсации акцепторной примеси донорной.

Энергии ионизации доноров и акцепторов в полупроводниках близки к энергиям ионизации слабых оснований и слабых кислот.

Отмечают⁴, что некоторое различие существует потому, что энтропийный фактор ΔS_i^0 для слабых электролитов может быть отрицательным, тогда как этого не наблюдается для носителей тока в полупроводниках, где не происходит изменения энтропии. Тем не менее энергии ионизации для многих слабых кислот, так же как и энергии ионизации многих акцепторов в германии, лежат в диапазоне от 0,01 до 0,1 eV.

Например, для равновесий



по уравнению (3) можно определить энергию ионизации (теплоту диссоциации). Соответствующие значения равны:

$$\Delta H_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 4000 \text{ кал} = 0,17 \text{ eV}$$

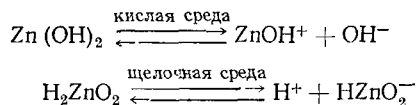
$$\Delta H_{\text{B}}^0 = 100 \text{ кал} = 0,043 \text{ eV}$$

(при комнатной температуре).

Доля ионизированных доноров или акцепторов зависит от положения уровня Ферми аналогично тому, как степень ионизации слабого основания или слабой кислоты зависит от pH раствора.

Так же, как существуют многократно ионизированные растворенные вещества в водных и в полупроводниковых растворах, так существуют в обоих случаях и амфотерные растворенные вещества. Примером амфотерного электролита в водных растворах может служить диссоциация гидроокиси цинка.

Гидроокись цинка диссоциирует как основание в среде с низким значением pH и как кислота — в растворах с высоким pH⁶:



Аналогично этому, например, атомы золота в германии и в кремнии ионизируются как акцепторы или как доноры в зависимости от положения уровня Ферми^{7,8}.

Можно привести много других примеров сходства водных и полупроводниковых растворов. Такие основные понятия как подвижность, дрейф

и диффузия носителей заряда применимы как к электролитам, так и к полупроводникам, хотя в большинстве случаев имеются большие различия в численных значениях. Так, подвижность иона H^+ в воде примерно в 10^6 раз меньше, чем подвижность электрона в германии. В таблице сопоставлены некоторые свойства германия и воды.

Сопоставление аналогичных параметров германия и воды *

Наименование параметров германия	Свойства германия	Наименование параметров воды	Свойства воды
1. Носители зарядов	Электроны, дырки, подвижные ионы примесей (литий)	1. Носители заряда	Протон, ион гидроксила, подвижные ионы примесей
2. Произведение концентраций собственных носителей заряда, при 25° ($ат/см^3$) ²	$5,61 \cdot 10^{26}$	2. Ионное произведение воды при 25° C ($ион/см^3$) ²	$3,6 \cdot 10^{27}$
3. Эффективная масса электрона	плотность состояний $m_a = 0,22$	3. Эффективная масса протона	1836
4. Подвижность носителей заряда (290° K) $см^2/V \cdot сек$ электроны дырки	3900 ± 100 1900 ± 50	4. Подвижность носителей заряда (293° K) $см^2/V \cdot сек$ протоны гидроксидионы	$3,0 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-3}$
5. Энергия ионизации доноров и акцепторов (III и V группы)	$0,01 - 0,1$ eV	5. Теплота диссоциации слабых кислот и оснований	$0,01 - 0,1$ eV
6. Уд. сопротивление в области собственной проводимости, $ом \cdot см$ при 25°	47	6. Удельное сопротивление чистой воды, $ом \cdot см$ при 25°	$20 \cdot 10^6$
7. Время жизни неравновесных носителей заряда, $мсек$	2000	7. Время жизни неравновесных ионов, $мксек$	$6,6 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-8}$
8. Диффузионная длина неосновных носителей заряда, $см$	0,3	7. Диффузионная длина неосновных носителей заряда, $см$	$2 \cdot 10^{-8}$

* Для составления таблицы использованы литературные данные 2, 3, 4, 20, 23.

Как на существенное нарушение аналогии между электронными полупроводниками и водными растворами электролитов Фуллер указывал на то обстоятельство, что ионизированные атомы доноров и акцепторов в полупроводниковых кристаллах неподвижны, тогда как ионы, образующиеся при диссоциации кислот и оснований, свободно перемещаются в объеме раствора. Другим различием является то, что в водных растворах, по-видимому, отсутствуют межузловые ионы⁴, тогда как в физике полупроводниковых кристаллов они играют важную роль.

Упомянутое различие подвижностей ионизированных примесей не является, однако, решающим обстоятельством, если принять во внимание значительную подвижность ионов лития в германии и кремнии при повышенных температурах. В ряде случаев это позволяет наблюдать образование ионных пар из доноров и акцепторов, что соответствует эффекту Дебая — Хюккеля в растворах электролитов. Кроме того, кислотные и основные остатки в водных растворах могут быть пространственно фиксированы в сетке высокомолекулярного полимера, примером чего являются функциональные группы ионообменных смол и мембран⁹.

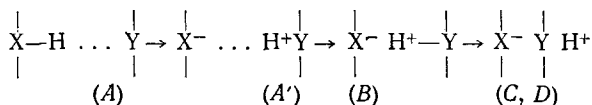
2. Теория протонных полупроводников

Рассмотренная выше аналогия между полупроводниками и водными растворами электролитов не является формальной. Изучение физико-химических свойств воды и некоторых других веществ с водородными связями показывает, что имеются достаточные основания для выделения их в класс аморфных ионных полупроводников с проводимостью протонного типа^{10, 11}. В работах Шахпаронова^{10, 12, 13} введено представление о протонной металлической связи, т. е. коллективном взаимодействии между протонным газом и системой отрицательно заряженных дефектов протонов, в поле которых происходит движение протонного газа.

Шахпаронов исходит при этом из общего доказательства преобразования локальных энергетических уровней в энергетические зоны при взаимодействии между заряженными частицами в конденсированных системах¹⁴.

Развитая им теория протонных полупроводников позволяет с единой точки зрения дать качественное, а в ряде случаев и количественное, объяснение основных особенностей процессов диэлектрической поляризации и проводимости в воде, спирте и ряде других веществ с межмолекулярными водородными связями. В то же время рассмотрение имеющихся экспериментальных данных по температурной и частотной зависимости диэлектрической проницаемости позволяет уточнить модель зонной структуры протонных полупроводников. В энергетическом спектре состояний протона, участвующего в водородной связи последовательно имеются: а) валентная зона, б) промежуточная зона, где образуются состояния типа H_3O^+ , в) уровни протонных электронов (эксипротонов), г) зона проводимости.

Структура энергетических зон схематически представлена на рис. 1. При этом изменение энергетического состояния протона при переходе от атома X к атому Y по линии водородной связи и одновременно из валентной зоны в зону проводимости может быть охарактеризовано следующей схемой:



Согласно этой схеме, в веществах с межмолекулярными водородными связями могут присутствовать и комплексные ионы (например H_3O^+) и свободные протоны. Переход от состояний (A) к состоянию (A') по линии водородной связи осуществляется за счет туннельного эффекта с частотой порядка 10^{12} — 10^{13} сек⁻¹. Вероятность нахождения протона в положениях A и A' приблизительно одинакова. Переход из A в B сопровождается разрывом водородной связи. Имеются данные, показывающие, что этот переход также осуществляется с помощью тун-

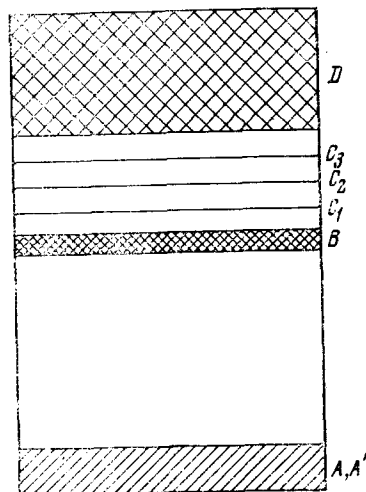


Рис. 1. Схема энергетических уровней в протонных полупроводниках с межмолекулярной водородной связью¹³; A, A' — валентная зона, B — промежуточный уровень, C₁, C₂ — уровни протонных электронов (эксипротонов), D — зона проводимости

нельного эффекта¹⁵ при соответствующей ориентации молекул, когда атомы донора и акцептора находятся в непосредственном контакте друг с другом. Вследствие теплового движения этот контакт может прерываться в момент, когда протон находится у атома акцептора, так что возникают ионы H_3O^+ и OH^- — в воде или RONH_2^+ и RO^- в спиртах (где R — углеводородный радикал). В тех случаях, когда после разрыва межмолекулярной водородной связи не происходит немедленного переброса протона из состояния B в состояние C , ионы HY^+ и X^- легко рекомбинируют. Рекомбинация возможна и путем туннельного перехода протонов по межмолекулярной водородной связи. Поэтому время существования иона H_3O^+ составляет всего 10^{-13} — 10^{-14} сек. Переход из B в C , т. е. на какой-либо из оксигэлектронных уровней, приводит к дальнейшей затрате энергии. Взаимное отталкивание протонов в ионе H^+Y увеличивает энергию протона. Поэтому разность потенциальных

энергий протона в положениях B и C может быть небольшой. Этот переход связан с необходимостью преодоления потенциального барьера, причем свободная энтальпия его активации в жидкой фазе обычно составляет около $2 \div 5$ ккал/моль (т. е. $0,09 \div 0,2$ эВ). Переход протона из C в D (т. е. в зону проводимости) связан с небольшой затратой энергии порядка $2 kT$ и изменением энтропии системы.

При переходе в зону проводимости протоны приобретают ряд свойств, подобных свойствам электронов в электронных полупроводниках. Протоны и дефекты протонов (ионы OH^- , RO^- и др.) обнаруживают аномально высокую подвижность. Концентрация протонов экспоненциально зависит от $1/T$. Можно считать, что протоны в зоне проводимости образуют протонный газ¹⁶. Это дает основание полагать, что некоторые соотношения зонной теории в определенной мере справедливы и для протонных полупроводников. Так как масса протона в 1836 раз больше массы электрона, то в водных растворах не выполняется условие вырождения¹⁷

$$kT_{\text{выр.}} \approx \frac{h^2}{8m^{(N)}} n_{\text{выр.}}^{2/3} \quad (4)$$

где $m^{(N)}$ — эффективная масса плотности состояний носителей заряда, n — концентрация носителей заряда, и, следовательно, протонный газ в зоне проводимости невырожден.

Согласно Шахпаронову¹³, при рассмотрении движения протонов и дефектов протонов в зоне проводимости в первом приближении можно воспользоваться методами зонной теории, разработанными для электронных полупроводников. В этом случае подвижность протонов равна

$$\mu = \frac{e}{(m^*)^{1/2}} \left(\frac{m_0}{m_0 + m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{2N_0 r_0^2 (2\pi kT)^{1/2} Y(\rho, T)} \quad (5)$$

где N_0 — число нейтральных молекул в 1 см^3 , m_0 и r_0 — масса и радиус молекул, m^* — эффективная масса протонов, $Y(\rho, T)$ — полуэмпирическая функция Энскога, зависящая не только от плотности ρ и температуры T , но и от структуры вещества. Так как величины m^* и $Y(\rho, T)$ неизвестны, то количественная проверка правильности функциональной зависимости (5) затруднена. Однако имеется возможность определить теоретическое значение отношения подвижностей ионов водорода в воде и ионов дейтерия в тяжелой воде. Структура D_2O почти не отличается от структуры H_2O . При одинаковых температурах величины N_0 и r_0 для H_2O и D_2O одинаковы. Если принять, что $m_{\text{D}}^*/m^* = 2$ и $Y_{\text{D}_2\text{O}} = Y_{\text{H}_2\text{O}}$, то из (5) следует, что $\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}} = 1,43$. Это значение точно совпадает с экспериментальным значением при 18° .

3. Полупроводниковые устройства на основе воды

В технике давно известны различные электрохимические преобразователи — химотроны, которые с успехом выполняют функции выпрямителей, стабилизаторов, логических ячеек, реле, усилителей постоянного и переменного тока и т. п.¹⁸. В подавляющем большинстве случаев эти приборы не могут рассматриваться как аналоги полупроводниковых приборов. Однако многократно делались попытки создания устройств типа диодов и даже триодов на основе воды как полупроводникового материала.

Впервые на аналогию между полупроводниковым $p-n$ -переходом и концентрационной электрохимической ячейкой указал Фуллер в 1956 г.². На рис. 2 представлены для сравнения схемы кислотно-щелочного элемента $H_2 | HCl_{aq} | NaOH_{aq} | H_2$ и полупроводникового $p-n$ -перехода. Ионы H^+ и OH^- сопоставляются при этом с электронами и положительными дырками.

Нами было замечено⁹, что контакт ионитных мембран противоположных зарядов имеет еще более полное сходство с контактом двух полупроводников различного типа проводимости, поскольку неподвижные ионизированные функциональные группы ионообменной смолы образуют электрическое поле соответствующего знака, а подвижные ионы электролитов служат носителями заряда (рис. 2). Независимо Ловречек, Деспиц и Бокрис показали¹⁹, что подвижность противоионов может быть ограничена не только путем использования ионитных мембран с противоположным зарядом функциональных групп, но и путем разделения водных растворов высокомолекулярных поликислот и полиоснований тонкой полупроницаемой перегородкой.

И в том и в другом случае, при наложении внешнего электрического поля будет наблюдаться асимметрия электропроводности ионитной ячейки, т. е. эффект выпрямления электрического тока. Действительно, включение ячейки в прямом направлении соответствует движению подвижных ионов H^+ и OH^- навстречу друг другу с последующей рекомбинацией на границе раздела ионитных мембран. При запорном направлении подвижные носители заряда оттягиваются от границы раздела, в результате чего образуется зона, обедненная носителями заряда, поскольку ионные пары H^+ и OH^- будут возникать здесь лишь за счет термической диссоциации воды, а это сравнительно медленный процесс.

Типичная статическая вольтамперная характеристика ионитового выпрямляющего элемента показана на рис. 3 и приводится во многих работах^{19, 20, 21}. Форма ее напоминает характеристику полупроводникового диода, но имеет гистерезисную петлю. Петля гистерезиса объясняется поляризацией электродов и площадь ее значительно уменьшается

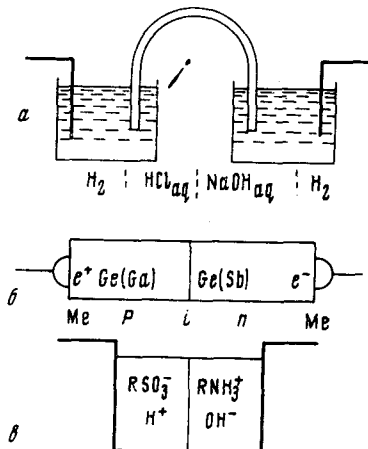


Рис. 2. Аналогия между кислотно-щелочным концентрационным элементом (а), $p-n$ -переходом (б) и ионитным элементом из мембран с функциональными группами противоположного знака (в)

при использовании деполяризаторов. Играет роль и природа металлических электродов⁹. Коэффициент выпрямления обычно не превышает 40^{9, 21, 22}. Изменение формы синусоиды при частоте 50 гц в результате выпрямляющего действия ионитных элементов показано на рис. 4. При попытках применить ионитовый выпрямляющий элемент для выпрямления переменного тока была установлена сильная зависимость

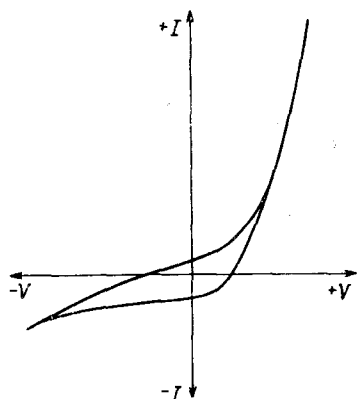


Рис. 3. Типичная вольтамперная кривая ионитного элемента²¹

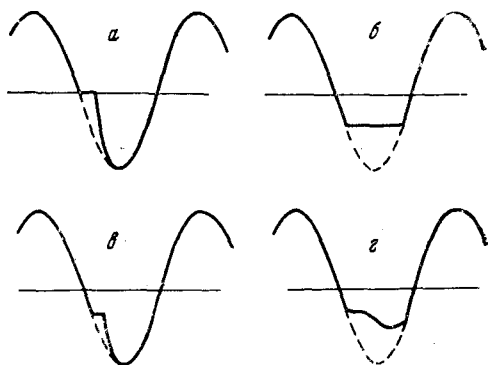


Рис. 4. Изменение формы синусоиды тока при частоте 50 гц в результате выпрямляющего действия ионитных элементов⁹. а, б, в, г — характеристики различных образцов ионитных элементов

коэффициента выпрямления от частоты. Большинство авторов^{9, 19} наблюдало выпрямление до частот не выше 50—60 гц, хотя имеется сообщение Фридлендера о замеченном эффекте и при 6000 гц²². Исследования Сено и Ямабе²⁰, выполненные для выяснения этой зависимости, показали, что при частотах выше 1 гц коэффициент выпрямления резко падает (рис. 5), приближаясь к нулю при частотах выше 1000 гц.

Согласно теории, развитой Сено и Ямабе, суммарный ток через мембранную ячейку удовлетворительно описывается уравнением:

$$i = e \left(\frac{D_n n_A}{L_n} - \frac{D_m m_A}{L_m} \right) [\exp(eV/kT) - 1] \quad (6)$$

где индекс n относится к протонам, а m — к ионам гидроксила. L_n и D_n — диффузионная длина и коэффициент диффузии протонов в анионитной области; L_m и D_m — соответствующие величины для иона гидроксила; n_A и m_A — концентрации протона и гидроксил-иона в анионитной области.

Уравнение (6) аналогично уравнению Шокли²³ для полупроводникового $p-n$ -перехода. Это означает, что один и тот же механизм выпрямления справедлив для обеих систем, причем катионитная мембрана соответствует полупроводнику n -типа, а анионитная — полупроводнику p -типа. Таким образом, получается, что система, в которой положительный электрод присоединен к катионитной, а отрицательный — к анионитной мембранам, обладает более высоким сопротивлением постоянному току, чем система с обратной полярностью.

Работы по исследованию электрических характеристик систем на основе ионообменных мембран разной полярности не ограничиваются созданием простейшего аналога полупроводникового диода. Лавречек, Деспиц и Бокрис¹⁹ провели опыты по последовательному соединению нескольких ионитных диодов, при этом была достигнута эффективность выпрямления 85%.

Дальнейшими исследованиями²⁴ было показано, что для гомогенных мембран эффективность выпрямления зависит от отношения концентраций фиксированных зарядов в мембране к концентрации ионов в растворе. Выпрямляющий эффект значительно возрастает с увеличением этого отношения. В случае негомогенных мембран, кроме этого, значительное влияние оказывает величина пор.

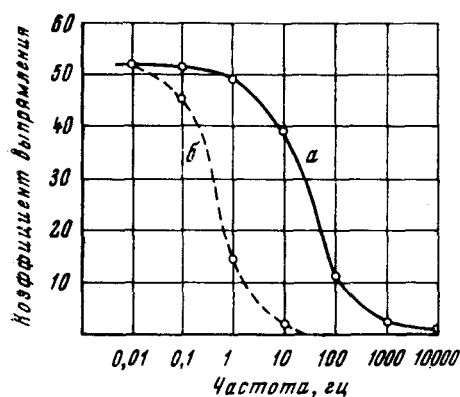


Рис. 5. Частотная характеристика ионитного элемента²⁰. *a* — съемка характеристики в направлении от обратного к прямому току, *b* — съемка от прямого к обратному току

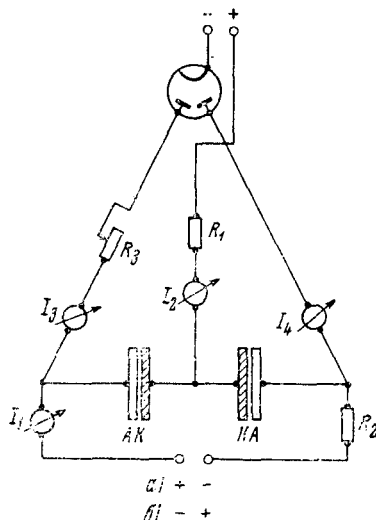


Рис. 6. Схема усилителя тока на основе ионитных мембран^{25, 26}

Продолжая работы в области мембранного нелинейного элемента, Лавречек и Кунст описали²⁵ устройство усилителя, состоящего из двух катионитных и двух анионитных мембран. Схема усилителя представлена на рис. 6. Ток I_i , проходящий через импульсную цепь, вызывает образование избыточного тока I_e в главной цепи:

$$I_e = I_m - (I_m^0 + I_i) \quad (7)$$

где I_m — эффективный ток в главной цепи в течение измеряемого периода, I_m^0 — эффективный ток в главной цепи, когда включена только главная цепь, I_i — эффективный ток в импульсной цепи*.

Величина коэффициента усиления по току $P = \frac{I_e}{I_i}$, вычисляемая как частное от деления избыточного тока на значение тока в импульсной цепи, достигала 4. Усиление тока достигается вследствие того, что ток, пропускаемый через импульсную цепь, приводит к инъекции подвижных ионов-носителей заряда в том из диодов, который включен в запертом направлении. Сопротивление диода падает, и ток в главной цепи увеличивается.

Лавречек и Кунст исследовали также зависимость усиления от частоты и времени²⁶. Они установили, что с изменением частоты от 50 до 2000 гц коэффициент усиления уменьшается в четыре с лишним раза.

Желая продолжить аналогию мембранной ячейки с $p-n$ -переходом, японские исследователи Осида и Иосида^{27, 28} промоделировали фотогальваническую ячейку. Катионообменную мембрану в H^+ -форме

* Значение токов I_m , I_m^0 и I_i являются сложными функциями токов I_1 , I_2 , I_3 и I_4 , указанных на схеме рис. 6.

насыщали основным красителем тионином в водном $5 \cdot 10^{-5}$ М растворе. Анионообменную мембрану помещали в $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор аскорбиновой кислоты. (Известно, что смесь раствора тионина и аскорбиновой кислоты обесцвечивается под действием света). К сложенным мембранам при помощи пластинок из оргстекла прижимали сетчатые платиновые электроды. Готовую ячейку освещали 150-ваттной ксеноновой лампой через фильтр, поглощающий инфракрасные лучи. Измерения электрического потенциала ячейки при включении и выключении лампы показали возникновение и исчезновение фото-э.д.с. на фоне постепенно уменьшающегося мембранного потенциала ячейки. Значения фототока были очень малы (порядка нескольких микроампер), что объясняется, в частности, высоким внутренним сопротивлением ячейки (3500 ом). Мощность фотогальванической ячейки была порядка 10^{-7} W.

4. Перспективы дальнейших исследований по созданию полупроводниковых устройств на основе воды

Теория протонных полупроводников в настоящее время находится в начальной стадии развития. Еще неизвестно как далеко простирается параллелизм между энергетическими состояниями носителей заряда в электронных полупроводниках и в их протонных аналогах. Необходимы глубокие теоретические исследования зонной модели протонных полупроводников, так как несмотря на общность принципиальных исходных предпосылок, конечные соотношения теории энергетических зон должны, по-видимому, существенно различаться для случаев электронных и протонных полупроводников.

Рассмотренная выше модель энергетических зон в протонных полупроводниках является лишь первым приближением. Так, в растворах, являющихся смесью нескольких веществ, способных к образованию водородных связей, следует ожидать возникновения нескольких промежуточных уровней или зон¹⁰.

Совершенно отсутствует в литературе обсуждение зонной структуры водных растворов электролитов, которые, очевидно, могут считаться примесными протонными полупроводниками в отличие от воды — протонного полупроводника с собственной проводимостью. Не имеется еще никаких разработок в области зонной теории протонных полупроводников, которые дали бы возможность теоретически оценить и предсказать параметры полупроводниковых устройств на основе этих материалов.

Тем не менее, результаты рассмотренных работ однозначно показывают, что полупроводниковые свойства воды позволяют создать аналоги некоторых известных приборов, в частности тех из них, которые основаны на работе $p-n$ -переходов. Однако низкая подвижность носителей заряда и наличие побочных электрохимических процессов на электродах приводят к существенному ухудшению частотных и других характеристик устройств с ионитными мембранами, вследствие чего они вряд ли смогут когда-либо конкурировать со своими прототипами, изготовленными на основе электронных полупроводниковых материалов. Нужно отметить, что ионитные элементы обладают и рядом положительных качеств. Например, вследствие простоты монтажа и отсутствия ограничений по размерам и геометрической форме ионитные элементы могут служить в некоторых случаях для моделирования процессов, происходящих на $p-n$ -переходах⁹. Известно также, что радиация очень мало влияет на диссоциацию и структуру воды, и поэтому ионитные устройства должны обладать повышенной радиационной устойчивостью². Ионитные, как и химотронные приборы, в принципе могут работать при высоких температурах порядка 500° и выше, если электро-

литом в них будут не растворы, а расплавы солей¹⁸. Разнообразие химической природы носителей заряда (в отличие от электронных полупроводников) и принципиальная возможность подбора систем как с рекомбинацией, так и с генерацией носителей в результате химического взаимодействия компонентов может позволить создать новые типы устройств, не имеющих аналогии среди приборов на основе электронных полупроводников.

Заметим также, что интерес проявляющийся к полупроводниковым устройствам на основе воды, базируется, в основном, на признании выдающейся роли, которую играют полупроницаемые мембраны в осуществлении функций нервных клеток (нейронов)¹⁷. Нейрофизиологические исследования показывают, что распространение нервного импульса и передачу импульса от одного аксона к другому, по-видимому, можно объяснить выпрямляющим действием переходов между катионитными и анионитными мембранами^{21, 29, 30}, входящих в состав клеточных оболочек. Отсюда следует, что разработка и исследование характеристик активных элементов на основе воды может явиться одним из путей к созданию логических ячеек типа нейросторов и сложных бионических моделей типа «искусственного мозга».

Несомненно, что интереснейшая проблема изучения и практического использования полупроводниковых свойств воды, возникшая на стыке физики, химии, полупроводниковой техники и биологии, станет в ближайшие годы объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Reiss, J. Chem. Phys., **21**, 1209 (1953).
2. C. S. Fuller, Record of Chem. Prog., **17**, 75 (1956).
3. К. Фуллер, Химическое равновесие и реакции в полупроводниках, сб. Успехи неорганической и элементоорганической химии, ИЛ, М., 1963, стр. 257—291.
4. Полупроводники, ред. Н. Б. Хеннея, ИЛ, М., 1962, стр. 176—199, 319, 422.
5. Там же, стр. 45.
6. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, т. 1, «Химия», М., 1965, стр. 194.
7. W. C. Dunlap, Phys. Rev., **100**, 1629 (1955).
8. C. B. Collins, R. O. Carlson, C. H. Gallagher, Phys. Rev., **105**, 1168 (1957).
9. В. Н. Маслов, А. В. Оводова, ЖФХ, **34**, 413 (1960).
10. М. И. Шахпаронов, ДАН, **149**, 374 (1963).
11. N. Riehl, Phys. Verhandl. D. P. G., **1964**, 220.
12. М. И. Шахпаронов, Укр. физ. ж., **9**, 444 (1964).
13. М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **38**, 252 (1964).
14. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, АН УССР, Киев, 1951.
15. В. Е. Conway, J. O'M. Bockris, H. Linton, J. Chem. Phys., **24**, 834 (1956).
16. E. Darmon, D. Sutra, J. Phys. et radium, **2**, 577 (1950).
17. М. В. Волькенштейн, Молекулы и жизнь, «Наука», М., 1965, стр. 479—480.
18. В. А. Ломанович, Химотроника, «Знание», М., 1965.
19. B. Lovreček, A. Despic, O'M. Bockris, J. Phys. Chem., **63**, 750 (1959).
20. M. Sano, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 668 (1964).
21. Von P. Längner, Ber. Bunsen Ges., **68**, 534 (1964).
22. H. Z. Friedlander, J. Polymer Sci., Part C, Polymer Symposia, N 4, Paris, 1963, part 2, 1964, p. 1447—56.
23. Р. Смит, Полупроводники, ИЛ, М., 1962, стр. 268, 347.
24. Shinpei Ohki, J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1674 (1965).
25. B. Lovreček, B. Kunst, Nature, **189**, 804 (1961).
26. B. Lovreček, B. Kunst, Croatica chem. acta, **35**, 7 (1963).
27. J. Oshida, M. Yoshida, Japan J. Appl. Phys., **2**, 439 (1963).
28. M. Yoshida, J. Oshida, Оё буцуригаку, **33**, 34 (1964).
29. E. J. Furshpan, D. D. Potter, J. Physiology, **145**, 289 (1959).
30. E. J. Furshpan, D. D. Potter, Nature, **180**, 342 (1957).