

## Газочувствительные точечные контакты в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах

**Поспелов А.П.<sup>1</sup>, Пилипенко А.И.<sup>1</sup>, Лебедь Е.К.<sup>1</sup>,  
Александров Ю.Л.<sup>1</sup>, Байрачный В.Б.<sup>1</sup>, Камарчук Г.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный технический университет «ХПИ», Харьков

<sup>2</sup> Физико-технический институт низких температур НАН Украины, Харьков

Рассмотрены способы усовершенствования технологических и сенсорных свойств дендритных точечных контактов путем их электрохимического формирования в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах. Исследована зависимость образования точечных контактов и их сопротивления от электротехнических параметров процесса. С использованием эффекта электрохимической автоколебательной коммутации проведено сопоставление стабильности полученных структур в жидком, желатин-иммобилизованном и твердом электролитах. Показана возможность использования модифицированных точечных контактов для создания чувствительных элементов газовых сенсоров широкого спектра применения.

**Ключевые слова:** точечный контакт, газовый анализ, электрохимический синтез, сенсор.

Розглянуто способи удосконалення технологічних та сенсорних властивостей дендритних точкових контактів шляхом їх електрохімічного формування у желатині-іммобілізованих та твердих електролітах. Досліджено залежність утворення точкових контактів та їх опору від електротехнічних параметрів процесу. З використанням ефекту електрохімічної автоколебальної комутації проведено зіставлення стабільності отриманих структур у рідкому, желатині-іммобілізованому та твердому електролітах. Показано можливість використання модифікованих точкових контактів для створення чутливих елементів газових сенсорів широкого спектру призначення.

**Ключові слова:** точковий контакт, газовий аналіз, електрохімічний синтез, сенсор.

Проблема оперативного достоверного анализа отдельных газов и сложных газовых смесей приобретает все большую актуальность, что обусловлено возрастающей напряженностью экологической обстановки и расширением области использования газоаналитических устройств. Исходя из этого, большое значение придается совершенствованию технологических параметров изготовления сенсорных устройств [1]. Работа многих типов таких устройств основана на явлении адсорбции. В качестве чувствительных элементов сенсоров этого класса используют материалы, способные эффективно адсорбировать газы, изменяя свои характеристики, в частности, электрическое сопротивление [2].

Существенное совершенствование метрологических характеристик газовых сенсоров может быть достигнуто посредством использования наноструктурных объектов, в частности, точечных контактов [3]. Открытие эффекта повышенной газовой чувствительности точечных контактов положило начало разработке газоаналитических сенсорных устройств нового класса. Одной из основных задач на этом пути является улучшение технологиче-

ских характеристик процесса изготовления точечных контактов.

В общем случае точечный контакт представляет собой проводящую структуру сверхмалого сечения, которая образуется при касании двух металлических электродов на малой площади [4]. Размеры точечного контакта сопоставимы с длиной свободного пробега электронов для данного металла. Такая структура способна концентрировать приложенное к электродам электрическое поле. Это свойство обуславливает резкое изменение сопротивления канала проводимости точечного контакта при адсорбции на его поверхности молекул анализируемого газа.

В физике твердого тела широко используются классические методы механического изготовления точечных контактов. Наиболее известным является метод «игла — наковальня» [4], который заключается во взаимном сведении заточенного и плоского электродов до получения между ними электрического контакта. К недостаткам этого метода можно отнести высокую вероятность деформации иглы. При таких деформациях существенно возрастает концентрация дефектов в области контакта и снижается длина

свободного пробега носителей заряда, что обуславливает тепловой режим протекания тока через точечный контакт и может вызвать его термическое разрушение. Кроме того, создание нового точечного контакта требует замены иглы или выполнения операций ее повторного заточивания и отжига.

Существующая технология изготовления точечных контактов может быть усовершенствована электрохимическими приемами. В частности, электролиз при высокой плотности тока дает возможность заменить механическое сведение иглы с противоположным электродом на перемещение кончика дендрита, который образуется в межэлектродном пространстве под действием электрического поля. Такой подход может обеспечить высокую скорость изготовления точечных наноструктур и возможность тонкого регулирования параметров процесса.

Исследования динамики образования точечных контактов в системе, состоящей из серебряных электродов и жидких растворов нитрата серебра, показали, что использование электрохимических приемов существенно ускоряет процесс синтеза наноструктур [5]. Это достигается благодаря открытому нами автоколебательному эффекту электрохимической коммутации, который вызывается периодическим возникновением в системе канала проводимости как протяженного элемента с распределенным потенциалом [6, 7].

При использовании жидкого электролита для получения точечных контактов наблюдается изменение его концентрации вследствие испарения растворителя и сопряженный с этим дрейф других физико-химических параметров. В результате нарушается стационарность условий протекания электрохимических реакций, что вызывает необходимость в дополнительных мерах по герметизации рабочего объема электрохимической ячейки и усложняет технологию изготовления сенсорных элементов. Кроме того, точечные контакты, синтезируемые в жидком электролите, неустойчивы, что усложняет процедуру измерений и снижает надежность полученных результатов.

Указанные недостатки могут быть в значительной степени устранены, если для синтеза точечных контактов использовать твердые или загущенные электролиты. Они обеспечат повышение механической устойчивости формируемых в их среде точечных контактов и стабилизацию состава электролита в процессе эксплуатации.

В настоящей работе исследовались процессы создания точечных контактов в системах, включающих медные электроды и желатин-иммобилизованные растворы сульфата меди, а также медные электроды, покрытые пленкой твердых электролитов на основе сульфида меди.

В растворах с добавкой иммобилизирующего агента, в частности, желатина ионы меди образуют металлокомплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице [8]. Такие системы имеют вид студней и в контакте с атмосферой способны долго поддерживать постоянство своего состава, что обеспечивает стационарность условий протекания электрохимических реакций.

Получение электродной системы, на базе которой формировался точечный контакт, включало обработку поверхности медных заготовок в виде проволоки и пластин в стандартных растворах обезжиривания и травления. Необходимая геометрия острия иглы достигалась обработкой поверхности меди в 85 %-м растворе  $H_3PO_4$  [9]. Качество полученного острия контролировалось с помощью микроскопа при увеличении в 400 раз. Полученные электроды закреплялись в специальном устройстве, которое обеспечивало тонкое регулирование расстояния между иглой и поверхностью наковальни. Образование точечного контакта происходило в месте касания кончика дендрита и противоэлектрода.

При использовании желатин-иммобилизованного электролита медные электроды приводили в электрический контакт, который затем разрывали и в полученный промежуток вносили каплю электролита меднения с предварительно добавленным иммобилизирующим агентом (желатином). Альтернативным электролитом, в котором выращивался точечный контакт, служил твердый сульфид меди в виде пленки толщиной до 50 нм, наносимой на поверхность меди электрохимическим способом, что позволяло контролировать ее структуру, толщину и функциональные свойства [10]. После нанесения пленки сульфида меди электроды приводили в электрический контакт так, чтобы между ними находился твердый электролит.

При прохождении тока через электродную систему игла — электролит — наковальня наблюдался автоколебательный эффект, который заключался в периодическом образовании и разрушении точечных контактов. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Поскольку катод изготовлен в виде иглы и расположен перпендикулярно поверхности анода, на острие иглы имеет место повышенная концентрация силовых линий электрического поля и, вследствие этого, высокая катодная плотность тока. Это обуславливает зарождение и рост иглообразных кристаллических образований — дендритов. Через определенное время кончик одного из дендритов касается поверхности противоположного электрода, и в этом месте образуется точечный контакт. При этом сопротивление электрохимической системы резко падает до уровня, который практически полностью

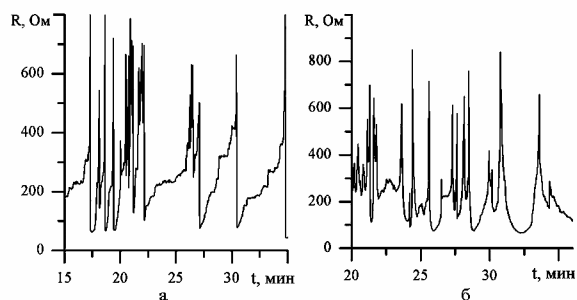


Рис.1. Фрагмент хронорезистограммы автоколебательного процесса в желатин-иммобилизованном растворе сульфата меди (а) и в твердом сульфиде меди (б). R — сопротивление электрохимической ячейки; t — время. Ток между электродами 50 мкА.

определяется сопротивлением образовавшегося контакта. Такой контакт можно рассматривать как протяженный элемент с распределенным потенциалом [6]. После появления контакта между кончиком дендрита и анодом участок поверхности дендрита, расположенный непосредственно в области касания, попадает под действие анодной поляризации по отношению к своей основе. Анодная поляризация приводит к электрохимическому растворению точечного контакта и его последующему разрушению. В образовавшемся таким способом межэлектродном пространстве вновь наблюдается рост дендрита и образование нового точечного контакта. Процесс периодической коммутации-раскоммутации межэлектродного пространства дендритами в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах в электрическом поле фиксируется в виде колебаний сопротивления электрохимической ячейки (рис.1).

В диапазоне проходящих через электродную систему токов 5–1000 мкА сопротивление точечных контактов изменялось в пределах 0,1–200 Ом. Увеличение силы проходящего через систему тока приводит к формированию низкоомных точечных контактов в интервале 0,1–5,0 Ом, разрушение которых требует большего количества электричества и ведет к снижению интенсивности автоколебаний.

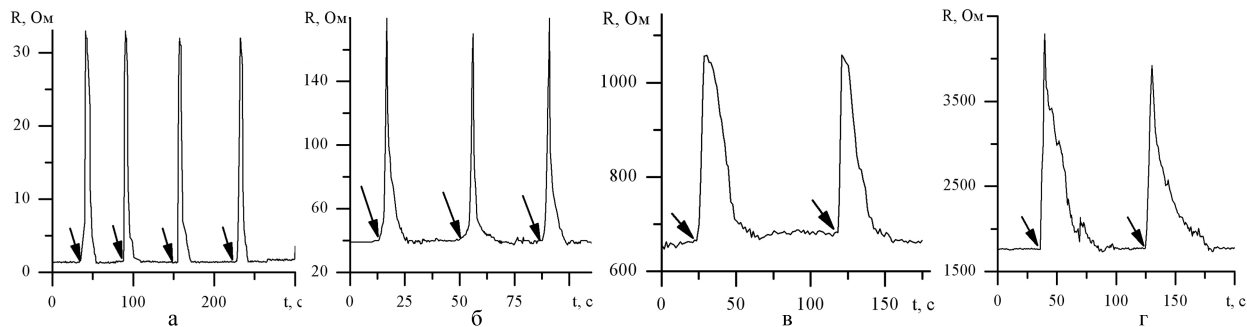


Рис.2. Отклик образцов медных дендритных точечных контактов в желатин-иммобилизованном (а, б) и твердом электролитах (в, г) на импульсное воздействие аммиаком (а, в) и смесью газов, выдыхаемых человеком (б, г). Стрелками показано начало экспозиции.

При достижении системой минимума сопротивления автоколебательный процесс можно прервать и таким образом получить точечный контакт. Наличие автоколебательного эффекта позволяет создавать большое количество точечных контактов в течение короткого промежутка времени, благодаря чему появляется возможность выбора необходимых структур.

Полученные по описанной методике металлические точечные контакты проявляли чувствительность по отношению к действию аммиака и смеси газов, выдыхаемых человеком. Реакция контактов проявлялась в изменении их сопротивления под действием внешних газообразных агентов. Для исследованных образцов сопротивление повышалось в 3–10 раз с последующим возвратом к начальному уровню в результате релаксации после прекращения внешнего воздействия (рис.2). Большинство образцов точечных контактов выдерживало несколько циклов экспозиция-релаксация без существенного изменения своих характеристик.

Для оценки механической устойчивости точечных контактов исследовалось время их жизни, которое определялось как период между моментом образования контакта и моментом его разрушения. Разрушение наступало вследствие влияния разных факторов, из которых наибольший вклад вносят вибрационный фон лаборатории и эффекты воздействия на контакт электрических полей. Если исключить последний фактор, то при наличии неизменного длительного вибрационного фона лаборатории можно корректно проанализировать и сопоставить механическую устойчивость точечных контактов в разных типах электролитов. Крутой фронт снижения и увеличения сопротивления электрохимической ячейки при образовании и разрушении контакта позволяет с высокой точностью фиксировать время жизни точечного контакта. Эксперимент показал, что желатин-иммобилизованный и твердый электролиты обеспечивают повышение устойчивости контактов. Причем, как и следовало ожидать, твер-

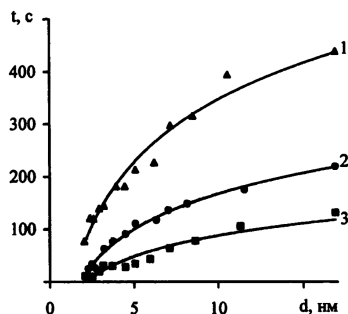


Рис.3. Среднее время жизни точечных контактов, полученных в твердом сульфиде меди (1), желатин-иммобилизованном растворе сульфата меди (2) и жидком растворе сульфата меди (3).

дый электролит проявляет эту способность в большей мере (рис.3).

Таким образом, с использованием автоколебательного эффекта электрохимической коммутации в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах получены дендритные точечные контакты и определена их сравнительная устойчивость. Показано, что диаметр точечных контактов находится в обратной зависимости от силы тока, при которой происходит формирование контактов. Механическая устойчивость медных точечных контактов увеличивается при переходе от жидких к желатин-иммобилизованным и твердым электролитам.

Образцы модифицированных точечных контактов демонстрируют чувствительность к воздействию аммиака и смеси газов, выдыхаемых человеком. Точечные контакты, которые образуются в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах, могут служить основой газовых сенсоров нового класса.

## Список литературы

1. Cattrall R.W. Chemical Sensors. — Oxford; New York; Melbourne: Oxford University Press, 1997.
2. Виглеб Г. Датчики. — М.: Мир, 1989. — 196 с.
3. Kamarchuk G.V., Pospelov O.P., Yeremenko A.V. et al. Point-Contact Sensors: New Prospects for a Nanoscale Sensitive Technique // Europhys. Lett. — 2006. — Vol. 76, № 4. — P. 575–581.
4. Khotkevich A.V., Yanson I.K. Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. — Boston; Dordrecht; London: Kluwer Academic Publishers, 1995.
5. Карташова Ю.О., Пилипенко О.И., Поспелов О.П. та ін. Электрохімічний синтез та функціональні властивості срібних наноструктур // Вісн. НТУ «ХПІ». Сер. Хімія, хім. технологія та екологія. — 2008. — № 10. — С. 135–142.
6. Декл. пат. на винахід 61417. Спосіб електролізу / О.П.Поспелов, О.Р.Казачков, Г.В.Камарчук. — Опубл. 17.11.03, Бюл. № 11.
7. Пат. на корис. модель 32638. Спосіб одержання провідних наноструктур / О.П.Поспелов, Г.В.Камарчук, В.В.Фісун та ін. — Опубл. 26.05.08, Бюл. № 10.
8. Михайлов О.В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. — М.: Науч. мир, 2004. — 236 с.
9. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. — Л.: Машиностроение, 1987. — 232 с.
10. Лебедь Е.К., Поспелов А.П., Александров Ю.Л. и др. Точечно-контактные дендритные структуры в твердом электролите: Газоаналитический аспект // Вісн. НТУ «ХПІ». Сер. Хімія, хім. технологія та екологія. — 2008. — № 15. — С. 61–64.

Поступила в редакцию 17.02.09

## Gas-Sensitive Point Contacts in Gelatin-Immobilized and Solid Electrolytes

**Pospelov A.P.<sup>1</sup>, Pilipenko A.I.<sup>1</sup>, Lebed Ye.K.<sup>1</sup>,  
Alexandrov Yu.L.<sup>1</sup>, Bayrachny V.B.<sup>1</sup>, Kamarchuk G.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> National Technical University «KhPI», Kharkov

<sup>2</sup> Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NASU, Kharkov

The methods of dendrites point contacts sensory properties and technological parameters improvement by the contacts electrochemical formation in gelatin-immobilized and solid electrolytes are considered. The dependence of point contacts formation and they electrical resistance from the process electrochemical parameters is investigated. The structures stability in liquid, gelatin-immobilized and solid electrolytes comparison by electrochemical self-oscillating switching effect application is conducted. The possibility of modified point contacts use for gas sensor controls sensitive elements of a wide application spectrum is displayed.

**Key words:** point contact, gas analysis, electrochemical synthesis, sensor.

Received February 17, 2009