

УДК 541.64:537.322

© 1990 X. M. Гафуров

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ УСТАНОВЛЕНИЯ ТОКА В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Исследованы процессы установления тока через бензольный раствор парамагнитной фракции П-8 продукта пиролиза антрацена. Из мгновенных значений тока при переключении напряжения можно определить ток поляризации в высокоомных веществах. Измерения зависимости тока поляризации вещества от приложенного внешнего напряжения показали, что ток и напряжение поляризации увеличиваются с ростом внешнего напряжения, достигают максимума при внешнем напряжении 120 В.

Известно, что полисопряженные продукты поликонденсации низкотемпературного пиролиза антрацена и ряда других полиядерных ароматических углеводородов являются эффективными термо- и светостабилизаторами полимеров. В работе [1] изучали спектры люминесценции бензольных растворов различных фракций продукта пиролиза антрацена и связь указанных спектров с их катализической активностью. Данное сообщение является дальнейшим исследованием свойств этих фракций.

Цель настоящей работы — исследование процесса установления тока в бензольном растворе парамагнитной фракции продукта пиролиза антрацена в зависимости от приложенного напряжения.

Исследованные вещества были получены по методике, описанной в работе [2]. Фракция П-8 содержит парамагнитные центры в концентрации $7,0 \cdot 10^{20}$ спин/г, ширина сигнала ЭПР — 1,5 Гц. Удельная электропроводность 10^{-7} см/см, энергия активации 0,62 эВ. На рис. 1 приведен ИК-спектр фракции П-8. По данным ИК-спектра, структура данной фракции идентична структуре фракции П-3, но в отличие от фракции П-3, хорошо растворяется в бензole. Выбор для исследования бензольного раствора объясняется тем, что из-за малой вязкости растворителя макромолекулы не подвержены стерическим препятствиям в ориентации. Концентрация раствора 2,6 вес. %. Измерительная ячейка состоит из трехэлектродной лампы — катода, сетки и анода. Это позволяет проводить измерения при разных комбинациях электродов (катод — сетка, сетка — анод, катод — анод), заполняя пространство между электродами раствором. Катод и сетка изготовлены из вольфрамовой проволоки, анод — из листового никеля. Измерения проводили при комнатной температуре. ИК-спектры снимали на спектрометре «Хитачи» (Япония).

Сопротивление бензольного раствора зависит от предыстории образца. Сопротивление между сеткой (—) и катодом (+) после 2 ч выдержки образца под напряжением составляет $1,6 \cdot 10^8$ Ом. Если переключать полюса источника так, чтобы на сетке был «плюс», а на катоде «минус», то сопротивление системы становится равным $5,0 \cdot 10^6$ Ом, т. е. сопротивление уменьшается в 32 раза. При выдерживании системы в таком состоянии сопротивление с течением времени растет (рис. 2, а) и через 1 ч достигает $9,5 \cdot 10^7$ Ом. При размыкании цепи сопротивление системы снова уменьшается, что можно определить повторным измерением. Образец, выдержанный в состоянии разомкнутой цепи в течение 1 сут, имеет сопротивление $4,0 \cdot 10^7$ Ом (измерение проводили без переключения полюсов). Эти данные свидетельствуют о том, что указанная система обладает памятью, обусловленной поляризацией. Для детального исследования этого явления снимали вольт-амперную характеристику (ВАХ) и временную зависимость тока через систему. ВАХ между катодом и сеткой является линейной до напряжений 2 кВ, а между анодом и сеткой меняется сложным образом.

На рис. 2, б приведена зависимость сопротивления системы между сет-

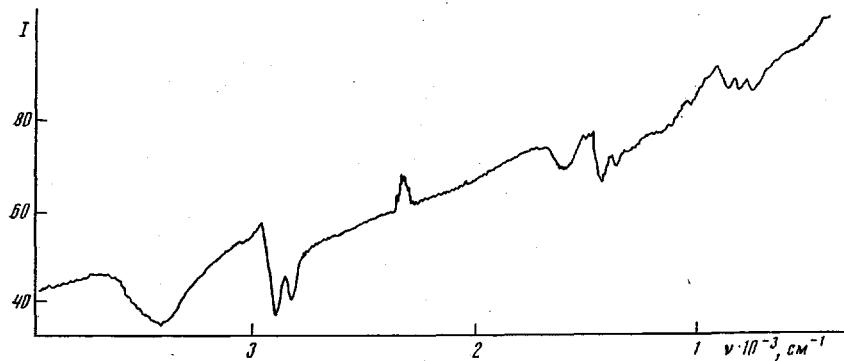


Рис. 1. ИК-спектр парамагнитной фракции П-8

кой и анодом от напряжения. На участке *ABCD*, начиная с напряжения в 1 В, сопротивление системы увеличивается, достигает максимального значения вблизи 5 В, далее уменьшается вплоть до напряжений 75 В. В области от 75 до 78 В происходит резкое уменьшение по линии *DE*, далее остается без изменения до 110 В. В области от 110 В до 2 кВ происходит медленное увеличение сопротивления по линии *FGHP* почти линейно от приложенного напряжения. Все это трудно объяснить исходя из обычных представлений. По-видимому, между электродами образуется электропроводящая цепочка из растворенных частиц вещества. Так как эти частицы по природе являются ион-радикалами, они меняют свою ориентацию во внешнем электрическом поле. Одна из причин отклонения от закона Ома — изготовленные из разных материалов электроды.

Скачкообразные изменения силы тока в ВАХ полимерных композитов графит — ПП при определенных значениях силы тока были установлены в работе [3]. Нелинейность ВАХ в органическом полупроводнике при высоких напряжениях рассмотрена также в работе [4], где форма барьера между макромолекулами предполагается трапецидальной. Наши результаты отличаются от результатов работ [3, 4], но скачкообразное изменение ВАХ, вероятно, такое же, какое установлено в работе [3].

Рассмотрим теперь зависимость силы тока через вещество от времени. Проходящий через систему ток в начале включения при постоянном значении приложенного напряжения спадает со временем по закону, близкому к закону Юри,

$$I = at^{-n} \quad (1)$$

На рис. 3, а приведены кривые зависимости тока от времени. Зависимость электропроводности системы от t^{-1} (рис. 3, б), полученная при напряжении в 1 В, представляет собой с достаточным качеством прямую, что свидетельствует о выполнении закона (1). Временная зависимость тока была измерена для различных значений приложенного напряжения. Однако при других значениях напряжения имеют место существенные отклонения от закона (1). Как видно из рис. 3, а, во всех случаях ток после включения имеет большое значение I_0 , со временем оно спадает, через некоторое время t_1 достигает предельного значения I_1 . С увеличением напряжения время t_1 уменьшается. Из полученных результатов следует, что с увеличением напряжения отношение I_0/I_1 и t_1 уменьшаются. Отклонения от закона (1) могут быть связаны с вкладом поляризации вещества. Действительно, в момент включения цепи ток состоит из тока зарядки геометрической емкости и тока проводимости. Величина первого из них вычисляется как

$$i = \frac{\Phi}{R} \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где Φ — напряжение внешнего источника, $\tau = RC$ — время релаксации. С учетом диэлектрической проницаемости ϵ и удельного сопротивления среды ρ имеем $\tau = \epsilon_0 \epsilon \rho$. В момент включения цепи ток, вычисляемый по

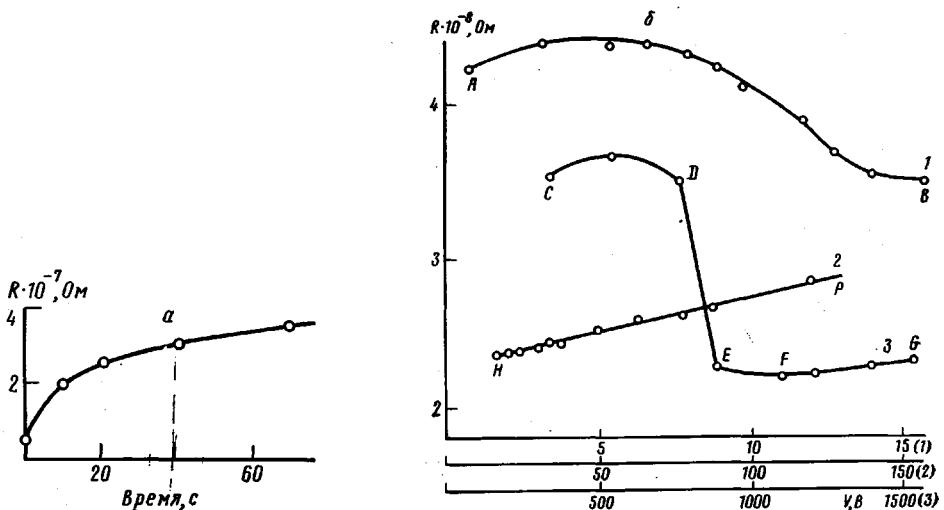


Рис. 2. Зависимость сопротивления от времени (а) и от приложенного напряжения (б) 2,6%-ного бензольного раствора фракции П-8

формуле (2), максимальен и с течением времени уменьшается до нуля за время $t \gg \tau$. Поляризация вещества учитывается введением вектора поляризации. Сила тока через вещество связана с э.д.с. поляризации V_p следующим образом:

$$I = \frac{1}{R}(\varphi - V_p),$$

где R — истинное значение сопротивления вещества. В начальный момент $V_p=0$, со временем V_p растет и сила тока уменьшается. Значение V_p можно определять из значений I_1 и I_2 для двух разных напряжений φ_1 и φ_2 по соотношению

$$V_p = \frac{I_1 \varphi_2 - I_2 \varphi_1}{I_1 - I_2} \quad (3)$$

Действительно, вычисление напряжения поляризации вещества в нашем случае по формуле (3) с использованием ВАХ дает $V_p=0,31$ В. На изменение сопротивления образца скачком при переключении полюса источника напряжения вносит вклад также поляризация вещества. Для вычисления истинного значения сопротивления образца составим систему уравнений

$$\varphi_1 + \varphi_2 = I_1 R, \quad \varphi_1 - \varphi_2 = I_2 R,$$

где φ_1 — напряжение внешнего источника, φ_2 — напряжение поляризации и зарядки конденсатора. Используя значения $R_1=1,6 \cdot 10^8$ Ом и $R_2=5,0 \cdot 10^6$ Ом, находим величину истинного сопротивления образца $R=9,7 \cdot 10^6$ Ом. Отношение $\varphi_2/\varphi_1=15,5$, т. е. напряжение поляризации и зарядки в 15,5 раза превышает напряжение внешнего источника.

Для определения напряжения поляризации выразим состояние системы в моменты включения цепи и переключения через величины проходящего тока. Ток, проходящий через систему в момент времени t , определяется тремя компонентами

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) + i_1 - i_2 [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (4)$$

где $I_0 \exp(-t/\tau)$ — ток зарядки конденсатора, вычисляемый по уравнению (1); i_1 — ток, обусловленный проводимостью вещества; $i_2 [1 - \exp(-t/\tau)]$ — ток, вызванный поляризацией вещества; τ — время релаксации тока поляризации. Рассмотрим предельные значения тока через вещество, вычисляемые по соотношению (4). Значение тока в момент включения цепи при

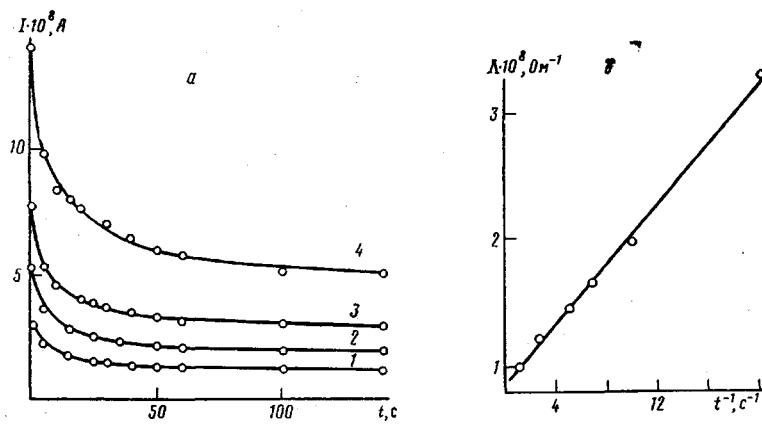


Рис. 3. Зависимость тока от t (а) и электропроводности Λ от t^{-1} (б) для 2,6%-ного бензольного раствора фракции II-8. Напряжение 0,6 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 3,0 В (4)

$t=0$ равно

$$I_1 = I_0 + i_1 \quad (5)$$

После установления стационарного состояния в системе при $t \gg \tau$ и $t \gg \tau_1$ ток через вещество выражается как

$$I_2 = i_1 - i_2 \quad (6)$$

В момент сразу после переключения ($t=0$), полюсов внешнего источника в системе, где установилось стационарное состояние, направления токов i_1 и i_2 совпадают, результирующий ток имеет значение

$$I_3 = I_0 + i_1 + i_2 \quad (7)$$

Следует отметить, что дальнейшие изменения результирующего тока происходят довольно сложным образом. При этом первый член уменьшается согласно формуле (4) экспоненциально, третий член также уменьшается, достигает нуля и, изменив направление, возрастает экспоненциально до значения $-i_2$.

Из выражений (6) и (7) определяем значение тока поляризации

$$i_2 = \frac{1}{2} (I_3 - I_0 - I_2)$$

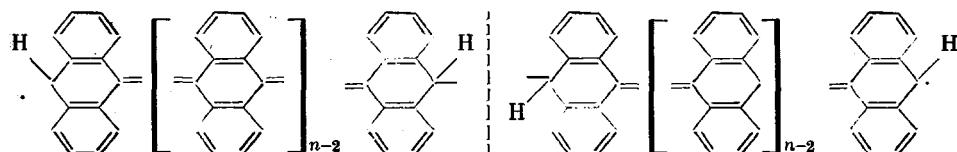
Разность токов (5) и (7) также дает величину тока поляризации вещества

$$i_2 = I_3 - I_1 \quad (8)$$

Используя значения токов i_1 и I_2 , можно вычислить сопротивление образца с учетом и без учета поляризации образца. Полученные данные показывают, что при напряжении < 20 В r_1 и r_2 различаются значительно и с увеличением приложенного напряжения отношение r_2/r_1 уменьшается. Однако вплоть до напряжения 110 В, обычно используемого в тераомметрах, $r_1 \neq r_2$. Это показывает, что вклад поляризации вещества в сопротивление остается существенным в широком диапазоне напряжений. Так как дипольная ориентационная поляризация вещества зависит от температуры, температурная зависимость электропроводности вещества также искается при пренебрежении током поляризации. Напряжение поляризации V_p вычислено исходя из значения тока поляризации i_2 и сопротивления r_1 . Это напряжение возрастает с увеличением приложенного напряжения, достигает максимального значения при 120 В и в дальнейшем уменьшается.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Молекулы исследованного вещества представляют собой полиядерную аромати-

ческую структуру следующего вида (5):



Такая структура молекулы подтверждается данными ИК-спектра. Изменение сопротивления вещества при перемене знака поля и медленное восстановление первоначального значения сопротивления вещества с течением времени указывают на то, что парамагнитные центры представляют собой ион-радикалы и поэтому поляризованы в отсутствие внешнего электрического поля. Под действием приложенного поля эти частицы выстраиваются вдоль поля между электродами. Такой ориентации противодействуют тепловые колебания частиц. Поэтому с увеличением напряженности поля происходит рост I_0 и I_1 , а время t_1 уменьшается. Это отражается в нелинейной зависимости сопротивления вещества от приложенного напряжения (рис. 2, б). Под действием приложенного электрического поля возникает ионная поляризация радикалов, что проявляется в росте значения напряжения поляризации V_p .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гафуров Х. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 80.
2. Берлин А. А., Гафуров Х. М., Магрупов М. А., Юнусов А. Х. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1465.
3. Дорофеева Т. В., Шкаярова Е. И., Галашина Н. М., Григоров Л. Н., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1155.
4. Губанов А. И. // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. № 5. С. 840.
5. Берлин А. А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 3. С. 502.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
01.08.88

Kh. M. Gafurov

VOLTAGE EFFECT ON PROCESSES OF CURRENT STABILIZATION IN AN ORGANIC SEMICONDUCTOR

Summary

Processes of stabilization of the current through benzene solution of the paramagnetic fraction of a product of pyrolysis of anthracene have been studied. From instantaneous current values at voltage switching the polarization current in high-ohmic substances can be determined. Measurements of the dependence of the polarization current on the applied external voltage show an increase of the polarization voltage with increase of the external voltage with a maximum for the external voltage being equal to 120 V.