

УДК 537.311.33

ФИЗИКА

Ю. С. ШУМОВ, Г. П. МИХЕЕВА, Г. Г. КОМИССАРОВ  
**КОЛЕБАНИЯ ТОКА В ПЛЕНКАХ  $\beta$ -КАРОТИНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 X 1969)

В 1964 г. Черри и Чэпмен <sup>(1)</sup> впервые обнаружили колебания тока в монокристалле органического полупроводника —  $\beta$ -каротина при нагреве его в вакууме до температуры  $120^\circ\text{C}$ . Ниже описываются обнаруженные нами колебания тока в аморфных пленках  $\beta$ -каротина, а также в смеси каротина с протопорфирином.

Измерения проводили методом постоянного тока в ячейках поверхностного типа. Образец последовательно соединялся с источником постоянного напряжения (УИП-1, ВС-22) и измерителем тока (VI-2), с выхода которого сигнал через делитель подавался на электронный записывающий потенциометр (ЭПП-09). Образцы помещали в термостатированную металлическую кювету с оптическим окном, которая вместе с отводящими проводами находилась в металлическом экранированном кожухе. Все измерения выполнялись на воздухе при комнатной температуре. Оптическая часть установки состояла из 750 вт кинолампы, фокусирующих линз, теплового фильтра (слой воды 15 см) и светофильтров. Командное устройство (КЭП-12), включенное в цепь питания кинолампы, позволяло задавать цикл свет — темнота работы осветителя <sup>(2)</sup>. Мощность излучения, падавшего на образец, изменялась калиброванными сетками и контролировалась термоэлементом. Основные измерения были выполнены при мощности светового потока  $21\text{ мвт/см}^2$ . Ячейки поверхностного типа готовили на стеклянных и кварцевых пластинках с напыленными металлическими электродами, ширина щели между которыми была равна 0,5 мм. В качестве электродов был испробован ряд металлов: сурьма, висмут, олово, золото и др. Оловянные и золотые электроды давали омические контакты с пигментом. Приведенные ниже данные относятся к ячейкам с оловянными электродами.

Методика приготовления пленок сходна с описанной ранее <sup>(3, 4)</sup>. На поверхность подложки, предварительно нагретой до температуры  $180^\circ$ , равномерным слоем наносили измельченный порошок синтетического  $\beta$ -каротина <sup>(4)</sup> или смеси каротина с протопорфирином (фирмы Austrowaren) в количестве 1,5 мг на образец. Расплавленную массу сверху накрывали нагретым покровным стеклом, сжимали под прессом при температуре плавления и затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Как показали спектральные измерения, пигменты при такой обработке не разрушались <sup>(4, 5)</sup>. Поликристаллические пленки каротина <sup>(6)</sup> готовили путем испарения раствора пигмента в органических растворителях (сероуглерод, четыреххлористый углерод и др.). Остатки растворителя удаляли в вакууме  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст.

При исследовании приготовленных таким образом ячеек было установлено различие в поведении образцов с наплавленными и испаренными пленками. Колебания тока возникли только в наплавленных пленках. Пленки, полученные испарением раствора каротина, а также совместным осаждением смеси каротина с протопорфирином не обнаруживали этого эффекта. Вольт-амперные характеристики (в. а. х.) наплавленных пленок каротина и пленок, полученных расплавлением смеси каротина с прото-

порфирином, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, в. а. х. наплавленных пленок каротина (рис. 1, 1, 1') и пленок каротина с протопорфирином (2, 2' и 3, 3') при низких напряженностях поля носят омический характер. Кривые 2, 2' относятся к пленке каротина с примесью протопорфирина в отношении 20:1; кривые 3, 3' — к пленке с примесью протопорфирина в отношении 10:1. Характеристики снимали как для темновых токов (1, 2, 3), так и для фототоков (1', 2', 3'). С увеличением приложенного поля кривые тока выходят на насыщение. В области напряженности полей, где происходит насыщение как на свету, так и в темноте, наблюдали возникновение колебаний тока. Значения порогового напряжения для возникновения колебаний на свету ниже, чем в темноте, и неизменны для всех пленок данного состава. С ростом концентрации примеси протопорфирина в пленке значения порогового напряжения снижались:

β-Каротин:	прото-	10:1	15:1	20:1	Чистый β-каротин
	порфирин, вес. %				
Пороговое напря- жение, в		540	850	1040	1250

Вид возникающих колебаний тока за время одного цикла свет — темнота показан на рис. 2. Колебания имеют четко выраженный период и амплитуду. Амплитуда колебаний на свету и в темноте в пределах всей области насыщающих напряжений оставалась неизменной для данной пленки ( $\sim 2,4 \cdot 10^{-10}$  а). Постоянной была также площадь пиков, характеризующая проходящий заряд (интеграл тока). Вычисленная величина заряда равна  $\sim 2,5 \cdot 10^{-10}$  кулон/колебание =  $1,5 \cdot 10^9$  электрон/колебание. На рис. 2 для сравнения формы колебаний на темновой импульс (сплошная линия) наложен световой (пунктирная линия).

Частота возникающих колебаний зависела от ряда факторов. В темноте

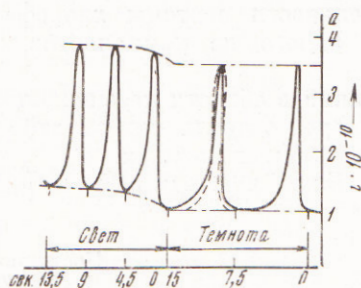


Рис. 2. Форма колебаний темнового тока и фототока

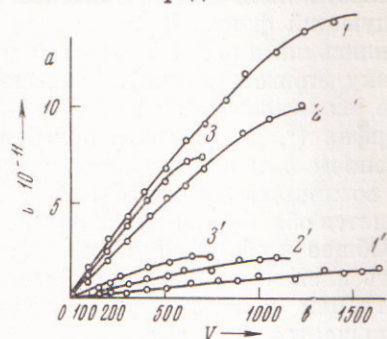


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики темнового тока и фототока

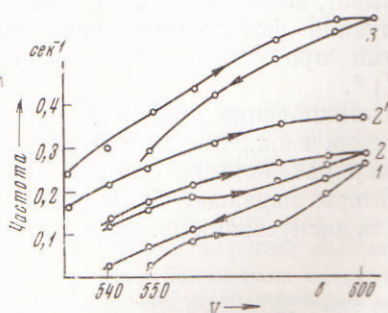


Рис. 3. Зависимость частоты колебаний тока от приложенного напряжения на свету и в темноте

те она ниже, чем на свету при постоянном приложенном напряжении. При уменьшении интенсивности падающего на образец света на вдвое частота колебаний снижалась на 35—40%. С ростом приложенного напряжения в пределах области насыщения частота колебаний тока увеличивалась, причем всегда на свету оставалась выше, чем в темноте. На рис. 3 приведена зависимость частоты колебаний от приложенного напряжения в темноте (1) и на свету (3), а также изменение частоты в процессе цикла свет —

темнота работы осветителя (2, 2'). Кривые 1 (нижняя ветвь) и 3 (верхняя ветвь) сняты в направлении увеличения приложенного напряжения. Кривые 1 (верхняя ветвь) и 3 (нижняя ветвь) в сторону уменьшения напряжения. Как видно, на графиках наблюдается гистерезис. Кривые 2 сняты в сторону увеличения поля в процессе цикла свет — темнота. Кривая 2 относится к темновым измерениям: верхняя ветвь к интервалу темноты, предшествующему освещению, нижняя — к интервалу темноты после освещения. Изменение частоты колебаний от приложенного напряжения в период освещения цикла свет — темнота приведено на кривой 2'. Как видно из рис. 3, частота возникающих колебаний невелика и составляет десятые доли герца.

Как уже отмечалось выше, Черри и Чэпмен<sup>(1)</sup> наблюдали низкочастотные пульсации тока в монокристаллических образцах  $\beta$ -каротина при нагреве в вакуумных условиях. Впуск кислорода снижал температуру, при которой возможно появление пульсаций, до комнатной. Характеристики обнаруженного ими явления напоминали изложенные выше, но наблюдались и существенные отличия. Отношение амплитуды колебаний и базового тока в работе<sup>(1)</sup> меньше 1, в описанных ячейках больше 1 (см. рис. 2). Пороговое значение напряжения для возникновения колебаний в монокристаллах было 4000 в/см, мы получили минимальное значение напряженности поля 10 000 в/см. В связи с этим обращает на себя внимание следующий факт. Пленки каротина, в которых возникали колебания, готовились нами наплавлением на поверхность стеклянной подложки (см. методику приготовления). Рентгеноструктурное и электронномикроскопическое исследование таких образцов показало, что структура таких пленок аморфна<sup>(5, 6)</sup>. Сходство колебаний в аморфной стеклообразной пленке с явлением в монокристаллических образцах позволяет предположить, что для возникновения колебаний тока наличие кристаллической структуры не является обязательным условием.

Общее в обоих случаях — наличие контактов, нарушающих однородность пленочных образцов. Выше было отмечено, что с повышением концентрации примеси протопорфирина значение порогового напряжения уменьшается (см. рис. 1). Введение примеси в образец равносильно увеличению числа микронеоднородностей в объеме пленки, а также в области контакта пигмента с электродами. Как видно из в.а.х. пленок (рис. 1), фототоки растут с увеличением концентрации протопорфирина. Это явление имеет, возможно, общую природу с обнаруженным нами ранее фактом увеличения фотовольтаической чувствительности системы хлорофилл — каротин при увеличении концентрации одного из компонентов пленки<sup>(7)\*</sup>.

Возникновение и периодичность колебаний в области насыщающих напряжений в.а.х., по-видимому, свидетельствует о появлении на этом участке отрицательного сопротивления в исследованных пленках.

Авторы выражают благодарность Л. А. Блюменфельду и Е. Л. Франкевичу за дискуссию и полезные замечания.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
2 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. Cherry, R. J. Chapman, Nature, 203, 641 (1964). <sup>2</sup> Ю. С. Шумов, Г. Г. Комиссаров, ЖФХ, 42, № 2, 539 (1968). <sup>3</sup> B. Rosenberg, J. Opt. Soc. Am., 48, 581 (1958). <sup>4</sup> Г. Г. Комиссаров, Ю. С. Шумов, ДАН, 171, № 5, 1205 (1966). <sup>5</sup> B. Rosenberg, J. Chem. Phys., 31, 238 (1959). <sup>6</sup> Г. Г. Комиссаров, Ю. С. Шумов, Биофизика, 13, в. 3, 424 (1968). <sup>7</sup> Г. Г. Комиссаров, Ю. С. Шумов, Л. А. Атаманчук, Биофизика, 13, № 2, 324 (1968).

\* Выяснению этого вопроса посвящена отдельная работа, подготовленная к печати.