

Нестационарная электропроводность полимеров в модели с дробным интегрированием

© С.Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 19 января 2007 г.)

Рассмотрена простая модель динамики с дробной по времени производной применительно к проводящим полимерам. На основе дробного уравнения движения развита элементарная теория электропроводности. В модели релаксация скорости носителей заряда описывается функцией Миттаг–Леффлера. Рассмотрено кинетическое уравнение с дробной производной, с помощью которого в первом приближении вычислена электропроводность. Показано, что спектральная характеристика флуктуаций нестационарного тока в полимере может иметь вид $1/f$.

PACS: 71.20.Rv, 72.80.Lc

1. Введение

Токопроводящие полимеры представляют большой практический и теоретический интерес, что вызвано интенсивным развитием молекулярной электроники [1]. Среди наиболее важных здесь можно выделить вопросы, касающиеся квазиравновесной подвижности носителей заряда (НЗ) и нестационарной электропроводности, обусловленной, например, фото- или радиационно-генерированными НЗ [2].

Большинство слабопроводящих полимеров обладает прыжковой электропроводностью, свойственной для аморфных и поликристаллических структур. Общие представления об электропроводности неупорядоченных систем считаются хорошо разработанными [3]. Для описания процесса переноса НЗ в полимерах широко используются модели гауссова беспорядка и многократного захвата Роуза–Фаулера–Вайсберга (РФВ). Однако, как показывает детальный анализ экспериментальных данных, проведенный в работе [2], гауссов транспорт в полимерах является „исключительно маловероятным событием“. Что же касается РФВ-модели, то она базируется на системе, состоящей из двух дифференциальных и одного интегрального уравнения. Общее решение этой системы с учетом начальных и граничных условий в аналитическом виде получить не удастся, поэтому для ее анализа пользуются линеаризацией и различными асимптотическими представлениями.

В последнее время для описания процессов переноса (в основном, термической диффузии, перколяции и фильтрации) в материалах, имеющих фрактальную структуру, применяется математический аппарат дробного интегрирования (см. монографии [4,5] и ссылки в них). Это позволяет за счет введения нового параметра модели — порядка дробной производной — избежать численного решения сложных систем интегрированных уравнений. В некоторой степени основанием для этого являются подходящие математические свойства различных линейных операторов дроб-

ного исчисления [4–6]. В частности, дробный интеграл является обобщением n -кратного интеграла [6], а всюду не дифференцируемые в обычном смысле фрактальные функции [7] могут быть дифференцируемы в смысле дробной производной Римана–Лиувилля. Дробному исчислению также родствен p -адический анализ: псевдодифференциальный оператор, вводимый в p -адическом анализе и используемый для моделирования процессов переноса [8], совпадает с дробным интегралом.

В настоящей работе для описания нестационарной монополярной электропроводности полимеров предлагается использовать формализм дробного интегрирования. Теоретическая модель базируется на уравнении движения с дробной производной. Преимуществом данной модели является то, что в ее рамках удастся учесть особые свойства движения НЗ в полимере и получить простые решения в явном виде.

2. Элементарная теория электропроводности

Хорошо известно, что полимеры представляют собой диэлектрические материалы с аморфной или частично кристаллической структурой. Для многих из них свойственна так называемая нестационарная электропроводность, заключающаяся в возникновении и движении диффузионно расплывающегося пакета избыточных НЗ во внешнем электрическом поле. Избыточные НЗ, как правило, генерируются в приэлектродной области, создаются с помощью импульса радиации или в результате фотооблучения, а их дальнейший перенос осуществляется за счет дрейфа и скачков по молекулярным цепочкам и клубкам.

Рассмотрим движение одиночного заряда в полимере, который помещен в постоянное и однородное электрическое поле. Конкретные причины появления свободных зарядов (облучение, контактная инжекция и т.п.) учитывать не будем. Для учета специфики движения

диссипативную силу будем представлять с учетом эффекта памяти. Наличие памяти означает, что если в момент времени t' на заряд действует диссипативная сила $F(x, t')$, то в момент времени $t > t'$ его скорость изменяется в соответствии с причинным уравнением

$$v(x, t) = \frac{\tau}{m} \int_0^t G(t-t') F(x, t') dt', \quad (1)$$

где m — масса, τ — некоторое характерное время процесса, t — безразмерное (отнесенное к τ) время, $v(x, t)$ — скорость, $G(t)$ — функция памяти. Если $G(t) = \delta(t)$, где $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака, то память полностью отсутствует. При $G(t) = \theta(t)$, где $\theta(t)$ — функция Хевисайда, имеем идеальную память, когда скорость изменяется на всем протяжении действия силы $F(x, t')$ до момента t . Реальные диссипативные системы чаще всего обладают „промежуточной памятью“. Внешнее воздействие на молекулы полимера приводит к образованию в них свободных НЗ, которые в дальнейшем двигаются по направлению приложенного внешнего электрического поля, обуславливая нестационарный электрический ток. Многочисленные эксперименты показывают, что возгорание тока избыточных НЗ происходит по степенному закону [2]. Чтобы привлечь во внимание данный факт, функцию памяти в уравнении (1), очевидно, необходимо выбрать в виде

$$G(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{1}{t^\alpha}, \quad (2)$$

где $\Gamma(1-\alpha)$ — гамма-функция Эйлера, введенная для удобства дальнейших преобразований. Параметр α находится в интервале от 0 до 1. Подставляя (2) в (1) и обращая дробный интеграл, находим силу

$$F = \frac{m}{\tau} D_{0t}^{1-\alpha} v. \quad (3)$$

При записи уравнения (3) использован оператор дробного интегрирования Римана–Лиувилля [3–5]

$$D_{st}^\beta y(t) = \begin{cases} \frac{\text{sign}(t-s)}{\Gamma(-\beta)} \int_s^t \frac{y(t')}{(t-t')^{1+\beta}} dt, & \beta < 0, \\ y(t), & \beta = 0, \\ \text{sign}^n(t-s) \frac{d^n}{dt^n} D_{st}^{\beta-n} y(t), & n-1 < \beta \leq n, \quad n \in N, \end{cases}$$

где β — порядок оператора. Правая часть (3) есть, по существу, пропорциональная скорости диссипативная сила, которая специальным образом усреднена с помощью оператора дробного интегрирования. Можно полагать, что это усреднение учитывает стохастический характер взаимодействия движущейся частицы с внешней средой [9]. Для заряда, дрейфующего в полимере под действием однородного электрического

поля и при наличии диссипативной силы (3), уравнение движения принимает вид

$$\frac{m}{\tau} \frac{dv}{dt} = -\frac{m}{\tau} D_{0t}^{1-\alpha} v + qE(t), \quad (4)$$

где $E(t)$ — напряженность электрического поля, q — заряд. Для расчета электропроводности предположим, что движение НЗ происходит с постоянной скоростью. Решением уравнения (4) в этом случае будет

$$E(t) = \frac{mv t^{\alpha-1}}{q\tau\Gamma(\alpha)}. \quad (5)$$

Выражение (5) означает, что при росте тока проводимости для поддержания скорости НЗ постоянной необходимо, чтобы напряженность внешнего электрического поля убывала со временем. С использованием (5) находится нестационарная электропроводность

$$\sigma = \frac{qmv}{E(t)} = \frac{q^2 g_0 t_0 \tau \Gamma(\alpha)}{m} t^{1-\alpha}, \quad (6)$$

где $n = g_0 t_0$ — концентрация НЗ, g_0 и t_0 — скорость и время генерации соответственно. Заметим, что при $\alpha = 1$ из (6) точно следует классическая формула Друде для электропроводности. Из (6) видно, что электропроводность с течением времени увеличивается по степенному закону, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по измерению нестационарного тока в полимерах и теорией дисперсионного транспорта [2,10]. Выражение (6) отличается от других известных выражений, например формулы (6) из работы [2], зависящим от α множителем. Это отличие, однако, не принципиально, поскольку от α могут зависеть n и/или τ .

После резкого отключения электрического поля в полимере за некоторое время происходит релаксация скорости НЗ. В этом случае в (4) получаем интегральное уравнение Вольтерра второго рода

$$D_{0t}^{-\alpha} v + v = v(0). \quad (7)$$

Его решение

$$v(t) = v(0) E_\alpha(-t^\alpha), \quad (8)$$

$$E_\alpha(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{\Gamma(\alpha k + 1)},$$

где $E_\alpha(t)$ — функция Миттаг–Леффлера (Mittag–Lefler) [4,5]. При $\alpha = 1$ из (8) получается стандартный экспоненциальный закон релаксации. Здесь выясняется и физический смысл параметра τ — это время релаксации скорости НЗ. На рис. 1 приведен график зависимости приведенной скорости $v(t)/v(0)$ от времени t и параметра α . Как видно из рисунка, при уменьшении α происходит замедление релаксации. Характерное время t_s , начиная с которого наблюдается это замедление, находится из трансцендентного уравнения

$$E_\alpha(-t_s^\alpha) - \exp(-t_s) = 0. \quad (9)$$

Численное решение уравнения (9) показано квадратами на рис. 2. Это решение в интервале α от 0.05 до 0.95

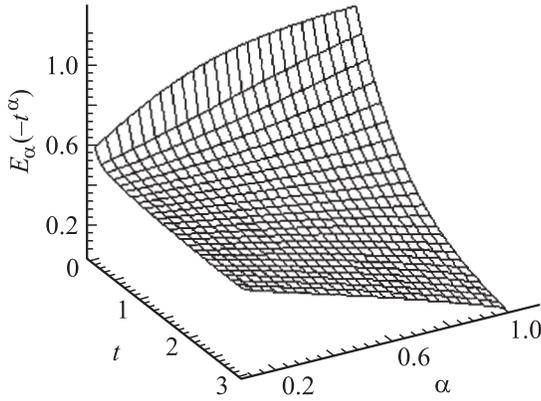


Рис. 1. Функция релаксации скорости НЗ в полимере.

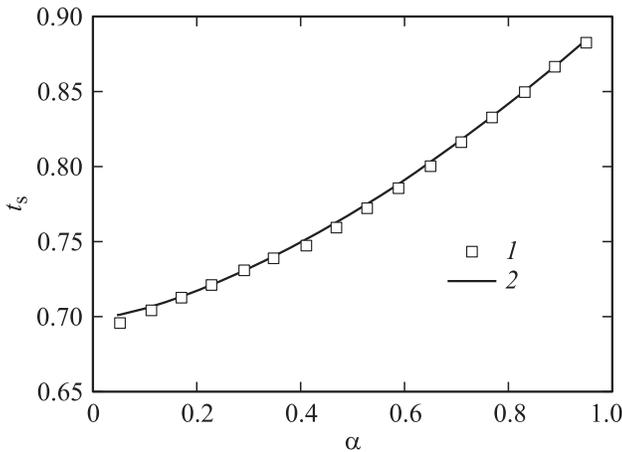


Рис. 2. Решение уравнения (9). 1 — численное решение уравнения (9), 2 — аппроксимация (9) с помощью функции (10).

со средней погрешностью около 0.5% аппроксимируется функцией

$$t_s = \frac{2\alpha^{3/2} + 7}{10}. \quad (10)$$

График функции (10) представлен на рис. 2 сплошной линией. Параметр α в литературе называют дисперсионным [2,10]. В нашей модели он определяет эффект памяти и порядок дробной производной. Если значение α близко к нулю, то перенос НЗ является медленным (субдиффузия). Если значение α близко к единице, то перенос НЗ является быстрым (супердиффузия). Как следует из экспериментов [2], для НЗ в полимерах дисперсионный параметр α может изменяться практически во всем диапазоне от 0 до 1. Процесс быстрого переноса НЗ в полимерах может быть обусловлен, например, резонансным туннелированием между молекулами или гранулами, а также дрейфом под действием сильных локальных электрических полей. Медленный транспорт, скорее всего, связан с захватом и термически активированным высвобождением НЗ на ловушках при малой напряженности внешнего электрического поля.

3. Кинетическое уравнение

В рамках нашей модели представляет интерес рассмотреть функцию распределения $f(t, x, v)$ для НЗ. Дробное кинетическое уравнение с помощью преобразования Лапласа было получено в работе [9]. Запишем это уравнение

$$f(t, x, v) = f(0, x, v) + \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t \frac{Wf(t', x, v)}{(t-t')^{1-\alpha}} dt', \quad (11)$$

где W — оператор перехода между состояниями системы. Дифференцируя (11) по безразмерному времени, получим

$$\frac{df}{dt} = D_{0t}^{1-\alpha} Wf. \quad (12)$$

В приближении времени релаксации (12) принимает вид

$$\frac{1}{\tau_0} \frac{\partial f}{\partial t} + v \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{qE}{m} \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right) = \frac{1}{\tau_0} D_{0t}^{1-\alpha} (f_0 - f), \quad (13)$$

где f_0 — равновесная функция распределения. В отличие от традиционного кинетического уравнения, уравнение (13) за счет члена в правой части дает возможность учесть наличие эффекта памяти в неравновесной функции распределения. Характерное время τ_0 в уравнении (13) отличается от τ в уравнении (4). В большинстве полимеров нет причин для возникновения зависимости функции распределения от пространственной координаты, вследствие чего $\partial f / \partial x = 0$ и уравнение (13) упрощается:

$$f = f_0 - D_{0t}^{\alpha-1} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{q\tau_0 E}{m} \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right) \right\}. \quad (14)$$

Считая электрическое поле постоянным, а отклонение от равновесного состояния незначительным, в первом приближении из (14) интегрированием по t находим

$$f = f_0 - \frac{q\tau_0 E t^{1-\alpha}}{m\Gamma(2-\alpha)} \left(\frac{\partial f_0}{\partial v} \right). \quad (15)$$

Соответствующая плотность тока равна

$$\begin{aligned} j &= q \int_{-\infty}^{\infty} v f dv = -\frac{q^2 \tau_0 E t^{1-\alpha}}{m\Gamma(2-\alpha)} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial f_0}{\partial v} \right) v dv \\ &= -\frac{q^2 \tau_0 E t^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) v^2 dv, \end{aligned} \quad (16)$$

где $\varepsilon = mv^2/2$ — кинетическая энергия НЗ. Для максвелловского распределения справедливы соотношения

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{k_B T} f_0, \quad \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{\infty} f_0 v^2 dv = \frac{1}{2} n k_B T, \quad (17)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Комбинируя (16) и (17), для плотности

тока получаем

$$j = \frac{q^2 n \tau_0 E}{m \Gamma(2 - \alpha)} t^{1-\alpha}. \quad (18)$$

В формуле (18) коэффициент пропорциональности между плотностью тока и напряженностью электрического поля есть нестационарная электропроводность образца

$$\sigma = \frac{q^2 n \tau_0}{m \Gamma(2 - \alpha)} t^{1-\alpha}. \quad (19)$$

Выражение (19) совпадает с (6), если принять

$$\tau_0 = \tau \frac{\pi(1 - \alpha)}{\sin(\pi\alpha)}. \quad (20)$$

Таким образом, устанавливается связь между элементарной теорией электропроводности с дробной производной и подходом, основанным на дробном варианте кинетического уравнения и неравновесной функции распределения.

Обращает на себя внимание тот факт, что функция распределения даже в первом приближении не является стационарной. В связи с этим необходимо указать условия применимости рассмотренного приближения. Из-за малости отклонения от равновесного состояния второе слагаемое в (15) по абсолютной величине должно быть много меньше первого при всех существующих значениях физических параметров, что приводит к неравенству

$$\frac{q \tau_0 E t^{1-\alpha}}{\Gamma(2 - \alpha) \sqrt{m k_B T}} \ll 1. \quad (21)$$

Условие (21) надежно выполняется на начальном этапе возрастания тока и при малой напряженности электрического поля. Вместе с тем на эксперименте в средней части осциллограмм тока наблюдается плато [2], для которого $\alpha \rightarrow 1$. Физические причины его появления недостаточно ясны. Вполне вероятно, что подобная квазистационарность связана с дрейфом НЗ, при котором условие (21) все же выполняется. При больших временах могут преобладать нелинейные эффекты, которые вносят заметный вклад в функцию распределения, когда условие (21) нарушается. В полимерах к таким эффектам относятся генерация и рекомбинация, а также зависимость подвижности НЗ от их концентрации. Немалую роль, кроме того, могут играть поверхностные эффекты и имеющиеся в эксперименте металлические контакты.

В завершении данного раздела отметим, что рассмотренная модель с дробным кинетическим уравнением кроме электропроводности предсказывает эффективное проявление и других нестационарных кинетических коэффициентов: термоэдс, коэффициента Пельтье, постоянной Холла, магнетосопротивления. Их экспериментальное и теоретическое исследование представляет большой интерес.

4. Спектральная характеристика

Для исследования электропроводности вместо времяпролетных методик на практике широко применяется измерение частотных характеристик. Так, для анализа различных динамических процессов в работах [11,12] предлагается метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС). Эффективность этого метода уже продемонстрирована на множестве различных объектов — от модельных хаотических аттракторов до реальных физических систем. Его суть состоит в рассмотрении корреляционных связей, которые реализуются в последовательностях различных нерегулярностей измеряемых динамических переменных на всех пространственно-временных иерархических масштабах. Информация извлекается из спектров мощности сигнала и переходных разностных моментов разных порядков, которые фактически идентичны дробной производной.

Проанализируем спектральные свойства флуктуаций тока. Для этого из (8) построим корреляционную функцию

$$\langle j(0)j(t) \rangle = q^2 n^2 \langle v(0)v(t) \rangle = \frac{q^2 n^2 k_B T}{m} E_\alpha(-t^\alpha). \quad (22)$$

При записи (22) подразумевалось, что в течение времени t концентрация НЗ не меняется по причине рекомбинации. Компонента Фурье корреляционной функции, определяющая частотный спектр флуктуаций, равна

$$\begin{aligned} (j^2)_\omega &= \frac{\tau}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle j(0)j(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{q^2 n^2 \tau k_B T}{2\pi m} \int_{-\infty}^{\infty} E_\alpha(-|t|^\alpha) \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{q^2 n^2 \tau k_B T}{\pi m} \operatorname{Re} \left(\frac{(i\omega)^{\alpha-1}}{1 + (i\omega)^\alpha} \right) \\ &= \frac{q^2 n^2 \tau k_B T}{\pi m} \left(\frac{\sin(\alpha\pi/2)}{\omega^{1+\alpha} + 2\omega \cos(\alpha\pi/2) + \omega^{1-\alpha}} \right), \quad (23) \end{aligned}$$

где ω — безразмерная (умноженная на τ) частота. Из (23) следует, что флуктуации тока на больших частотах имеют асимптотическую зависимость $(j^2)_\omega \sim 1/\omega^{1+\alpha}$, характерную для фликкер-шума (так называемый „1/f-шум“). Примечательно также то, что при $\alpha < 1$ и $\omega \rightarrow 0$ флуктуации неограниченно возрастают $(j^2)_\omega \rightarrow \infty$, что тоже свойственно для фликкер-шума. При $\alpha = 1$ из (23), как это и требуется, получаем лоренцев спектр флуктуаций.

Все сделанные выше выводы являются прямым следствием наблюдаемой на эксперименте временной зависимости тока. Сам по себе фликкер-процесс представляет собой неспецифическое явление, возникающее в результате развития в системе диссипативных процес-

сов. Эти процессы имеют фрактальную структуру, которая выражается в самоподобии кинетики в различных пространственно-временных масштабах [11].

5. Заключение

Физический смысл дробного интегрирования не очевиден, что вызывает некоторые трудности с его применением и интерпретацией получаемых результатов. Этот смысл четко выясняется лишь в процессе решения задачи. Используемый в настоящей работе феноменологический подход заключается в том, что все сложные взаимодействия НЗ с матрицей полимера, приводящие к степенному увеличению электропроводности ($\sigma \sim t^{1-\alpha}$), не детализируются, а считаются *a priori* свойством динамики и изначально закладываются в эффективную диссипативную силу (см. (3)). Как показывает проведенный анализ, данный подход весьма продуктивен в теории нестационарной электропроводности полимеров. Сформулируем кратко основные полученные результаты.

1) С использованием дробных производных развита элементарная теория нестационарной электропроводности полимеров и рассмотрены кинетическое уравнение и неравновесная функция распределения.

2) Показано, что флуктуации тока в полимере имеют спектральную характеристику фликкер-типа. В связи с этим для исследований целесообразно использовать метод ФШС. Практическое его применение может позволить выявить новые физические закономерности и вывести теорию нестационарной электропроводности полимеров на более высокий уровень.

Список литературы

- [1] А.М. Гуляев. В сб.: Материалы докл. науч.-техн. семинара. МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, М. (2003). С. 40.
- [2] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. Хим. физика **23**, 58 (2004).
- [3] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 664 с.
- [4] А.М. Нахушев. Дробное исчисление и его применение. Физматлит, М. (2003). 272 с.
- [5] А.В. Псху. Уравнения в частных производных дробного порядка. Наука, М. (2005). 199 с.
- [6] С.Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Наука и техника, Минск, (1987). 688 с.
- [7] Е. Федер. Фракталы. Мир, М. (1991). 254 с.
- [8] В.С. Владимиров, И.В. Волович, Е.И. Зеленов. р-адический анализ и математическая физика. Физматлит, М. (1994). 352 с.
- [9] А.А. Станиславский. ТМФ **138**, 491 (2004).
- [10] А.В. Плюхин. ФТП **27**, 688 (1993).
- [11] С.Ф. Тимашев. В сб.: Материалы докл. науч.-техн. семинара. МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, М. (1999). С. 239.
- [12] С.Ф. Тимашев. Теорет. основы хим. технологии **34**, 339 (2000).