ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXIII 1981 № 10

УДК 541.64:537.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРЫЖКОВОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПИРОПОЛИМЕРОВ

Магрупов М. А., Абдурахманов У.

Показано, что температурная зависимость электропроводности полупроводниковых пирополимеров в широком интервале температур подчиняется закону Мотта. Полупроводники на базе пирополимеров можно моделировать случайной сеткой сопротивлений Миллера и Абрахамса. Здесь аналогом доноров служат области полисопряжения, а диэлектрические прослойки являются аналогами сопротивлений перехода носителей заряда между этими областями.

Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых пирополимеров исследована в ряде работ [1—7]. Однако природа такой зависимости до сих пор неясна. В данной работе сделана попытка рассмотреть явление переноса носителей заряда в полупроводниковых пирополимерах на примере полупроводников ПАН в рамках теории электронных состояний неупорядоченных систем [8, 9].

Известно [8], что температурная зависимость прыжковой проводимости в режиме постоянной энергии активации имеет вид

$$\sigma=\sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right) \tag{1}$$

Из этого выражения энергия активации ε_3, соответствующая данной температуре, определяется производной $d(\ln\sigma)/d(kT)^{-1}$. С учетом этого из закона Мотта

$$\sigma=\sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \tag{2}$$

где T_0 и σ_0 — параметры конкретно используемой модели, следует, что ε_3 монотонно убывает с понижением температуры пропорционально $T^{3/4}$ и выражается соотношением

$$\varepsilon_3=\frac{1}{4}T_0^{1/4}kT^{3/4}, \tag{3}$$

где k — константа Больцмана.

Для T_0 и σ_0 Мотт [10] предлагает использовать выражения

$$T_0=\frac{\beta}{kg(\mu)a^3} \tag{4}$$

$$\sigma_0=\frac{3e^2\nu\Phi_0}{2}\left(\frac{g(\mu)a}{2\pi kT}\right)^{1/2}, \tag{5}$$

где a — радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний, $g(\mu)$ — плотность состояний на уровне Ферми, e — заряд электрона, ν — частота фонона, Φ_0 — константа порядка единицы и $\beta=21{,}2\pm1{,}2$ — коэффициент, найденный с помощью теории протекания [9].

Настоящая работа посвящена выяснению правомочности формул (1—5) для описания температурной зависимости параметров электропроводности аморфных полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН.

Пленку из ПАН толщиной 10 – 20 мкм получали из раствора. Исходные характеристики и методика его термообработки описаны в работе [11]. Количество (спин/см³) парамагнитных центров N определяли методом ЭПР. Определение объемной доли V_1 областей полисопряжения описано в работе [12]. Все измерения проводили в вакууме ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ тор).

Как видно из рис. 1, *а*, температурная зависимость электропроводности в интервале 100—450 К хорошо укладывается в координатах $\lg \sigma - (1/T)^{1/4}$ на прямую линию, а следовательно, описывается законом Мотта (2).

Совместное решение уравнений (4) и (5) с использованием данных рис. 1, *а*, как видно из табл. *1*, дает неправдоподобные значения как

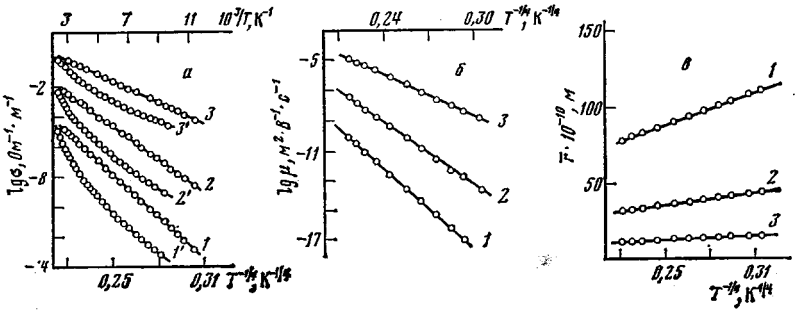

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности (*а*), подвижности носителей заряда (*б*) и средней длины прыжка носителей заряда (*в*) полупроводников ПАН, полученных при температуре термообработки 400 (*1*, *1'*), 500 (*2*, *2'*) и 600° (*3*, *3'*). Кривые *1—3* и *1'—3'* представлены в координатах $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$ и $\lg \sigma \sim T^{-1}$ соответственно

для *а*, так и для $g(\mu)$. Аналогичные результаты получены в случае полиаценовых сополимеров хинон-радикального типа [13]. Поэтому для определения $g(\mu)$ в качестве величины *а* использовали половину среднего линейного размера $S/2$ между областями полисопряжения. В этом случае определенные по формуле (4) величины $g(\mu)$ являются вполне вероятными, в то время как по соотношению (5) получаются невероятные с физической точки зрения результаты (табл. 1). Следовательно, уравнение (5) неприменимо к полимерным полупроводникам.

Из рис. 1, *а* видно, что температурная зависимость проводимости в узких областях температуры укладывается в координатах $\lg \sigma - 1/T$ на прямую линию. Определенные по зависимости $\lg \sigma - 1/T$ величины ε_3, соответствующие этим узким интервалам температуры, монотонно уменьшаются с понижением температуры (табл. 2) и выражаются соотношением (3).

Для того чтобы понять природу температурной зависимости электропроводности полупроводниковых пирополимеров следует изучить их структуру. В настоящее время они могут быть рассмотрены как гетерогенные системы, состоящие из хорошо электропроводящих областей полисопряжения и диэлектрических прослоек между ними [1, 2, 5, 7, 14]. Конкретные модели таких систем, с помощью которых могут быть описаны термолизованные при различных температурах образцы ПАН, предложены в работе [14]. При этом объемная доля областей полисопряжения задается технологией получения пирополимеров и постепенно увеличивается с температурой термообработки образца. В начальной стадии формирования полупроводниковых свойств области полисопряжения изолированы друг от друга, с повышением температуры термообработки постепенно образуются их кластеры [15], причем отдельные кластеры об-

разуют единую спин-систему. Расстояния между областями полисопряжения и их кластерами должны иметь набор значений, так как их образование в пирополимерах в процессе пиролиза исходного полимера носит случайный характер. Такие неоднородные системы, по-видимому, можно моделировать сеткой случайных сопротивлений Миллера и Абрахамса [8, 9]. Здесь аналогом доноров служат области полисопряжения, а ди-

Таблица 1

Зависимость параметров T_0, σ_0, a, $g(\mu)$, $S/2$, n и μ_0 от температуры термообработки образца

$T°$	T_0, К	σ_0, $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$	a, м	$g(\mu)$, $эВ^{-1}\cdot м^{-3}$	$S/2\cdot10^{-10}$, м	$g(\mu)$, определенная по уравнению (4)	$g(\mu)$, определенная по уравнению (5)	n, $м^{-3}$	μ_0, $м^2\cdot В^{-1}\cdot с^{-1}$
400	$1{,}8\cdot10^{9}$	$6{,}1\cdot10^{14}$	$1\cdot10^{-22}$	$1\cdot10^{61}$	4,7	$1{,}3\cdot10^{23}$	$2{,}2\cdot10^{50}$	$1{,}6\cdot10^{24}$	$2{,}4\cdot10^{9}$
500	$6{,}7\cdot10^{8}$	$5{,}9\cdot10^{12}$	$1{,}7\cdot10^{-20}$	$5{,}7\cdot10^{55}$	2,4	$2{,}8\cdot10^{25}$	$4{,}1\cdot10^{45}$	$8{,}2\cdot10^{23}$	$4{,}5\cdot10^{7}$
600	$1{,}13\cdot10^{8}$	$3{,}5\cdot10^{9}$	$7{,}1\cdot10^{-17}$	$4{,}8\cdot10^{44}$	1,3	$6{,}5\cdot10^{26}$	$2{,}6\cdot10^{39}$	$3{,}8\cdot10^{23}$	$5{,}7\cdot10^{4}$

Таблица 2

Зависимость энергии активации ($\varepsilon_{3\,эксп}$ по (1) и $\varepsilon_{3\,рас}$ по (3)) полупроводников ПАН, полученных при 400, 500 и 600° от температуры измерения

ΔT *	ε_3 эксп, эВ	ε_3 расч, эВ	ΔT *	ε_3 эксп, эВ	ε_3 расч, эВ	ΔT *	ε_3 эксп, эВ	ε_3 расч, эВ
ПАН-400			ПАН-500			ПАН-600		
112–124	0,165	0,159	105–113	0,120	0,114	102–108	0,072	0,077
148–162	0,190	0,191	133–147	0,140	0,137	116–126	0,083	0,082
178–194	0,223	0,219	174–190	0,170	0,167	135–151	0,093	0,093
210–232	0,257	0,249	230–264	0,215	0,210	168–188	0,11	0,109
238–280	0,282	0,28	307–425	0,280	0,282	202–232	0,125	0,127
298–431	0,364	0,361	–	–	–	270–374	0,176	0,171

* ΔT — интервал температуры, в котором определяется средняя величина ε_3.

электрические прослойки являются аналогом сопротивлений перехода носителей тока между этими областями. При низких температурах основной вклад в проводимость вносят сопротивления с малыми значениями ε_3. С повышением температуры начинают вносить вклад и сопротивления с относительно большими значениями ε_3.

Известно, что выражение для электропроводности имеет вид

$$\sigma=en\mu, \tag{6}$$

где n и μ — концентрация и подвижность носителей заряда соответственно. В случае полупроводниковых пирополимеров под n следует понимать среднее число областей полисопряжения и их кластеров, внутри которых барьеры для носителей заряда практически прозрачны. Поэтому $n<N$. Электропроводность в основном определяется перескоками носителей заряда между областями полисопряжения и их кластерами. В таких полупроводниках увеличение проводимости с температурой связывают главным образом с ростом μ [2, 5, 6]. Следовательно, для температурной зависимости μ можно написать

$$\mu=\mu_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \tag{7}$$

Из выражений (2), (6) и (7) имеем

$$\sigma_0=en\mu_0,$$

где μ_0 — постоянная, не зависящая от температуры измерения. Величины n, определенные по методике [15], и μ_0 в зависимости от температуры термообработки приведены в табл. 1. Зная μ_0, по уравнению (7) можно определить значение подвижности носителей заряда, соответствующее данной температуре. Как видно из рис. 1, *б*, с повышением температуры термообработки μ растет.

Таким образом, можно заключить, что полупроводниковые пирополимеры — сильно неоднородные системы, проводимость которых в широком

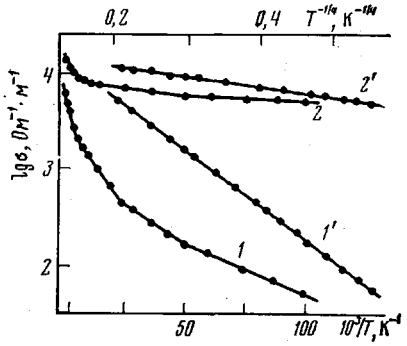

Рис. 2

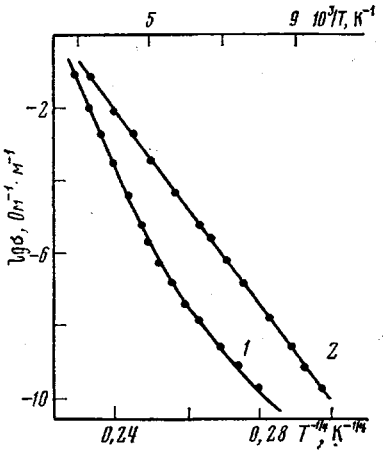

Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности полупроводников ПАН, полученных при температуре термообработки 800 (*1*) и 850° (*2*). *1*, *2* – данные работы [4] в координатах $\lg\sigma \sim T^{-1}$; *1'*, *2'* – эти же данные в координатах $\lg\sigma \sim T^{-1/4}$

Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности радиационно-термически модифицированного образца ПЭ с температурой термообработки 445°, иодированного при 240°: *1* – кривая рис. 82 из монографии [5] в координатах $\lg\sigma \sim T^{-1}$, *2* – эти же данные в координатах $\lg\sigma \sim T^{-1/4}$

интервале температур является проводимостью с переменной длиной прыжка. Температурная зависимость средней длины прыжка $\bar{r}$ описывается выражением [9]

$$\bar{r} = \frac{1}{2{,}73} a \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$$

Как видно из рис. 1, *в*, с повышением температуры термообработки образца средняя длина прыжка уменьшается. Сопоставление данных рис. 1, *б* и табл. 2 показывает, что большому значению энергии активации соответствует большое значение подвижности.

Нет сомнений, что развитая в данной работе интерпретация температурной зависимости электропроводности имеет силу и для всех полупроводниковых пирополимеров. Для иллюстрации сказанного мы обработали данные [4, 5] в рамках закона Мотта (2). Как видно из рис. 2 и 3, кривые температурной зависимости электропроводности в координатах $\lg\sigma - 1/T$ преобразуют в прямые в координатах $\lg\sigma - (1/T)^{1/4}$.

В заключение следует отметить, что в данной работе рассматривалась модель, в которой плотность локализованных состояний не зависит от энергии. В такой модели область применимости закона Мотта (2) не ограничена ни при высоких, ни при низких температурах [9]. Так как мы наблюдали соблюдение закона Мотта в широком интервале температур (10—450 К), то можно заключить, что в полупроводниковых пирополи-

мерах реализуется ситуация, когда плотность состояний в большой температурной области можно считать постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Давыдов Б. Э.* Полупроводниковые свойства полисопряженных систем. В кн.: Органические полупроводники. М.: Наука, 1968, с. 441.
2. *Богуславский Л. И., Ванников А. В.* Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
3. *Hirai T., Nakada O.* Formation of Thin Polyacrylonitrile Films and Their Electrical Properties.– Japan J. Appl. Phys., 1968, v. 7, № 2, p. 112.
4. *Helberg H. W., Wartenberg B.* Die Electrische Leitfähigkeit von Porolysierten Polyacrylonitril im Temperatur Bereich 1,7 big 700° K.– Phys. Status Solidi A, 1970, v. 3, № 2, p. 401.
5. *Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
6. *Suzuki M., Takahashi K., Mitani S.* Electrical Properties Evaporated Polycrylonitrile Films.– Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, № 6, p. 741.
7. *Jacquemin J. L., Ardalan A., Bordure G.* Electrical Conductivity and Dielectric Constant of Heat-treated Polycrylonitrile an AC Regine.– J. Non-Crystal. Solids, 1978, v. 28, № 2, p. 249.
8. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред.– Успехи физ. наук, 1975, т. 117, № 3, с. 401.
9. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
10. *Mott N. F.* Localized States in a Pseudogap and Near Extremities of Conduction and Valence Bands.– Philis. Mag., 1969, v. 19, № 160, p. 835.
11. *Магрупов М. А., Абдурахманов У.* Зависимость электропроводности от давления порошкообразных полимерных полупроводников на основе полиакрилонитрила.– Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 731.
12. *Абдурахманов У., Магрупов М. А.* Определение доли областей полисопряжения в полимерных полупроводниках на основе полиакрилонитрила.– Докл. АН УзССР, 1980, № 3, с. 45.
13. *Saha K., Abbi S. C., Pohl H. A.* Temperature Dependence of Hopping Transport in Polymeric Semiconductors.– J. Non-Crystal. Solids, 1976, v. 21, № 1, p. 117.
14. *Магрупов М. А., Абдурахманов У.* Некоторые аспекты модели структуры полупроводниковых пирополимеров.– Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2279.
15. *Магрупов М. А., Абдурахманов У.* О кластерах парамагнитных центров в полупроводниках полиакрилонитрила.– Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 527.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5.V.1980

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF JUMP ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SEMICONDUCTOR PYROPOLYMERS

Magrupov M. A., Abdurakhmanov U.

Summary

It is shown that the temperature dependence of electrical conductivity of semiconductor pyropolymers obeys the Mott law in the wide temperature range. The semiconductors on the basis of pyropolymers can be modelated by the random net of Miller and Abrahams resistences. The regions of polyconjugation are analogous to donors, while the dielectric interlayers are analogous to the resistances of the charge carrier transition between these regions.