

УДК 541.64:537.31

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ПИРОПОЛИМЕРОВ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Абдурахманов У., Умаров А. В., Зайнутдинов А. Х.,
Магрупов М. А.

Исследована частотная зависимость электропроводности полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН. С увеличением частоты от 10^2 до 10^7 Гц электропроводность σ увеличивается, причем как и в большинстве неупорядоченных систем $\sigma \propto f^s$. Анализ температурной зависимости электропроводности (в интервале 100–450 К) при фиксированных частотах показывает, что в полупроводниковых пирополимерах на основе ПАН в низкотемпературной области основной вклад в проводимость вносят переходы электронов между областями полисопряжения, находящимися в некоторой оптимальной полосе энергий в окрестности уровня Ферми, а в высокотемпературной области – между областями полисопряжения, являющимися пространственно ближайшими соседями.

Исследование проводимости неоднородных полимерных систем, типичный представитель которых полупроводниковые пирополимеры, в переменном электрическом поле является мощным методом установления тонких сторон механизма переноса заряда в таких системах. Частотная зависимость проводимости полупроводниковых пирополимеров имеет степенной характер вида [1–5]

$$\sigma \propto f^s, \quad (1)$$

с показателем $s \leq 1$. Большинство авторов интерпретируют эту зависимость в рамках модели прыжковой проводимости в двухузельном приближении независимо от исследуемого диапазона частот. Кроме того, в таких системах исследование частотной зависимости σ в области низких температур, когда температурная зависимость статической проводимости описывается законом с переменной энергией активации, насколько нам известно, не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию частотной зависимости проводимости полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН в широком интервале температур и анализу последних в рамках теории частотной зависимости проводимости неупорядоченных систем.

В качестве основного объекта исследования использовали термообработанный порошкообразный (диаметр зерен $\sim 0,5$ –1 мкм) ПАН. Термообработку проводили в вакууме в интервале температур $T_i = 200$ –600° в течение 3 ч при каждой температуре с интервалом 50°. Проводимость измеряли под давлением $\sim 0,35$ ГПа в камере фиксированного давления [6], в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. Это позволило, исключив контактные явления между частицами порошка, изучать свойства монолитного соединения [7]. Измерение σ образцов в интервале f от 10^2 до 10^4 Гц проводили мостовым методом, а при $f = 5 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^7$ Гц – с использованием кумметра марки Е9-4.

На рис. 1 представлена температурная зависимость σ образцов пиро-ПАН с $T_i = 450^\circ$ при различных частотах. Подобного рода температурную зависимость σ при постоянном электрическом поле для образцов ПАН наблюдали в работе [8]. Для анализа $\sigma(T)$ в работе [8] использовали методику исследования приведенной энергии активации проводимости, развитую в работах [9, 10]. В них показано, что если $\sigma(T)$ описывается законом

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^x], \quad (2)$$

то для определения x можно воспользоваться уравнением

$$\lg w = A - x \lg T$$

$$w = \frac{1}{T} \frac{\partial \lg \sigma}{\partial (T^{-1})}, \quad A = \text{const} \quad (3)$$

Практически удобно определить приведенную энергию активации проводимости $w = \partial \lg \sigma / \partial \lg T$ [10].

Как видно из рис. 2, в исследованном интервале температур 100–450 К и частот, аналогично $\sigma(T)$ при постоянном поле [8], имеются три характерные области температурной зависимости σ : высоко- (I) и низкотемпературная (III), разделяемые переходной областью (II). При низких температурах ($T < T_c$, слева от кривой c) имеет место линейная зависимость $\lg w$ от $\lg T$, соответствующая экспоненциальному закону $\sigma(T)$ с переменной энергией активации типа (2) с $x \approx 0,5$

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^x] \quad (4)$$

В высокотемпературной области ($T > T_c$, справа от кривой a) также имеется линейная зависимость $\lg w$ от $\lg T$, отвечающая экспоненциальному закону $\sigma(T)$ с постоянной энергией активации Δe с $x \approx 1$

$$\sigma \propto \exp \left[-\frac{\Delta e}{kT} \right] \quad (5)$$

Подобные температурные зависимости σ наблюдали и для других термообработанных образцов ПАН. Таким образом, в полупроводниковых пиро-ПАН в низкотемпературной области основной вклад в σ вносят переходы электронов между областями полисопряжения, находящимися в некоторой оптимальной полосе энергий в окрестности уровня Ферми, а в высокотемпературной области – между областями полисопряжения, являющимися пространственно близкайшими соседями.

Высокотемпературная область $T > T_c$. На рис. 3 представлена частотная зависимость σ для серии термообработанных образцов ПАН. С увеличением f σ возрастает и имеет степенной характер. Значения показателя степени s в формуле (1) определены дифференцированием кривых зависимости $\lg \sigma$ от $\lg f$. Как видно из рис. 4, в исследованном интервале f на зависимости s от $\lg f$ имеются три области с разной частотной зависимостью σ : область I (слева от кривой a), область II (f , ограниченная кривыми a и b), область III (справа от кривой b). При $f < f_c$ (слева от кривой a) имеет место область линейной зависимости s от $\lg f$. С увеличением T , образца значение s уменьшается и граница области I смещается в сторону высоких f . При высоких $f > f_c$ (справа от кривой b) наблюдается область, где значение $s \sim 1$ и не зависит от f , причем с увеличением T , образца граница области III также смещается в сторону высоких f . Области I и III разделяет некоторая переходная частотная область II.

Аналогично были обработаны данные по зависимости $\sigma(f)$ ряда работ [2–4] для пирополимеров на основе ПЭ, ПАН и антрацена. Во всех указанных полимерах характерные области частотных зависимостей s идентичны.

Проведенный анализ зависимости s от $\lg f$ (рис. 4) в рамках теории частотной зависимости проводимости неупорядоченных систем [11–13] с учетом физической модели структуры и процесса формирования полупроводниковых пирополимеров [14] показывает, что при низких $f < f_c$ в термообработанных образцах ПАН характер зависимости σ от f может быть описан мультиплетной моделью, т. е. электрон за время полупериода колебания внешнего поля успевает совершить много прыжков между областями полисопряжения. Иными словами, он движется внутри некоторой области, размер которой уменьшается с увеличением частоты [12]. Для проверки данного заключения экспериментальные результаты

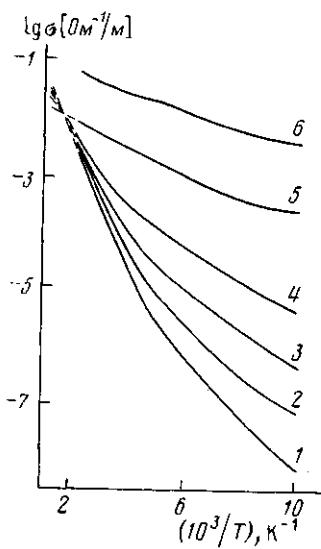


Рис. 1

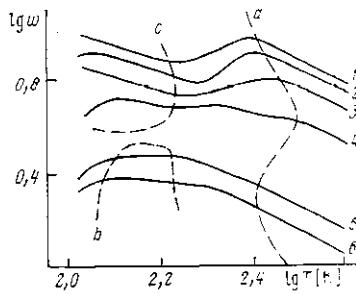


Рис. 2

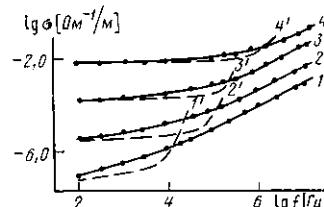


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности образца ПАН, термообработанного при $T_t=450^\circ$. Здесь и на рис. 2 частота переменного поля 10^2 (1), 10^3 (2), 10^4 (3), 10^5 (4), 10^6 (5) и 10^7 Гц (6)

Рис. 2. Приведенная энергия активации проводимости образца ПАН, термообработанного при $T_t=450^\circ$

Рис. 3. Зависимость электропроводности от частоты переменного поля образца ПАН, термообработанного при различных температурах. Здесь и на рис. 4 $T_t=300$ (1), 350 (2), 450 (3) и 550 (4). 1'-4' — теоретические расчеты по формуле (6)

σ сравнивали с расчетными, описываемыми формулой

$$\sigma = \sigma' \frac{\pi}{2} \Omega \left[\ln \left(\frac{\pi}{2} \Omega \right) \right]^{-2}, \quad (6)$$

где Ω — безразмерная величина, выведенная на основе мультиплетной модели [11]. Характерной особенностью начала режима мультиплетных прыжков является рост показателя s с частотой, которая стремится к единице по закону [11]

$$s=1-2/\ln \Omega \quad (7)$$

При $s=0$ в уравнении (7) Ω равна e^2 , тогда из формулы (6)

$$\sigma_{f_0} = \sigma \frac{\pi}{2} e^2 \left\{ \ln \left(\frac{\pi}{2} e^2 \right) \right\}^{-2}, \quad (8)$$

где σ_{f_0} величина проводимости образца при f_0 ; f_0 — частота, соответствующая значению $s=0$, при которой начинается мультиплетная область. Значение f_0 определено экстраполяцией прямолинейной части зависимости s от $\lg f$ при $s \rightarrow 0$ (рис. 4).

Близость экспериментальных результатов проводимости с расчетными при $f < f_0$ (рис. 3) подтверждает описанное заключение.

С увеличением $f > f_c$ за время полупериода колебания внешнего поля электрон не успевает прыгнуть ≥ 3 раз между областями полисопряжения, следовательно, растет вероятность перехода внутри одной пары. Как известно [11, 15], переходы внутри пар в высокочастотной области могут происходить как с помощью участия фононов, так и без них. В первом случае, который называется релаксационным, энергия, требуемая для перехода электрона внутри пары, оказывается порядка kT , а во втором, бесфононном случае, эта энергия равна кванту поля $\hbar\omega$. При релаксационном поглощении расстояние между локализованными состояниями

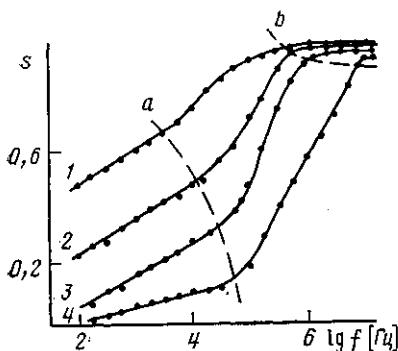


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени s в формуле (1) образца ПАН от частоты переменного поля

Рис. 5. Зависимость степени s в формуле (1) образца ПАН, термообработанного при $T_t=450^\circ$, от частоты переменного поля. Температура измерения 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400 К (4)

внутри пары r определяется из условия [15], что частота поля порядка частоты переходов внутри пары $\nu_{ph} \exp(-2r/a)$, где ν_{ph} — характерная фоновая частота порядка 10^{12} с⁻¹. Отсюда следует

$$r = \frac{a}{2} \ln \frac{\nu_{ph}}{\omega},$$

где a — радиус локализованного состояния.

Впервые поглощение такого рода было рассмотрено в работе [16], где для случая примесной зоны слабо легированного полупроводника была выведена формула

$$\sigma = \frac{\pi^3}{6} e^2 k T g^2(\varepsilon) a \omega r^4 \quad (10)$$

Аналогичная зависимость σ от f , связанная с релаксационным поглощением, которую часто применяют для описания σ аморфных полупроводников, была выведена Остином и Моттом [15, 17]

$$\sigma = \frac{\pi^4}{24} e^2 k T g^2(\varepsilon) a \omega r^4 \quad (11)$$

Более точные расчеты [11] показывают, что в области f , когда применима парная модель, σ неупорядоченных систем описывается выражением

$$\sigma = \frac{256}{3} \pi^2 e^2 k T g^2(\varepsilon) a \omega r^4 \left[1 + \frac{2\lambda}{\pi} e^{-\beta} \frac{\varepsilon_3 \Gamma}{kT} \frac{g^2(\varepsilon)}{g^2(\mu)} \right] \quad (12)$$

Она близка к зависимости $\sigma \propto f^1$.

Как видно из рис. 4, в области $f > f_c$ (справа от кривой b) значение $s \sim 1.0$. Энергия активации проводимости, определенная из угла наклона, $\lg \sigma$ от $10^3/T$ с увеличением f уменьшается и при $f > f_c$ она составляет величину порядка kT .

На основе этих результатов можно заключить, что зависимость σ от f полупроводниковых пиро-ПАН при $f > f_c$ можно описать парной моделью с участием фонона. В связи с трудностями в расчете плотности локализованных состояний $g(\varepsilon)$ по формуле (12), для оценки $g(\varepsilon)$ воспользуемся формулой (11). При расчетах $g(\varepsilon)$ по формулам (10) и (11) обычно для неупорядоченных веществ величину a выбирают $\sim 2-15 \cdot 10^{-10}$ м [3, 17]. Как видно из табл. 1, с увеличением T_t образца значения $g(\varepsilon)$, рассчитанные при $f = 10^6$ Гц, $T = 290$ К и $a = 1 \cdot 10^{-9}$ м, и коли-

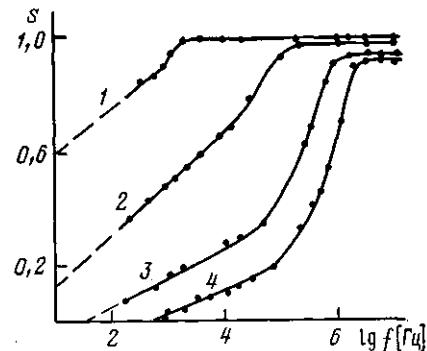


Рис. 5

Таблица I

Зависимость параметров $g(\varepsilon)$, $\Delta\varepsilon$, N и a от температуры термообработки T_t образца ПАН

T_t	$g(\varepsilon) \cdot 10^{-25}$, $\text{эВ}^{-1}/\text{м}^3$	$\Delta\varepsilon \cdot 10^2$, эВ	$N \cdot 10^{-24}$, м^{-3}	$a \cdot 10^{10}$, м	$g(\varepsilon) \cdot 10^{-24}$, $\text{эВ}^{-1}/\text{м}^3$	$N \cdot 10^{-23}$, м^{-3}
300	2,6	10,0	2,6	5,2	134,0	134,0
350	6,4	8,5	5,5	10,0	64,0	54,0
450	19,0	6,0	11,0	27,0	15,0	9,0
550	44,0	4,0	17,0	71,4	3,2	1,3

чество локализованных состояний N , вычисленные по формуле $N=g(\varepsilon)\Delta\varepsilon$, увеличиваются. Но исследования вольт-амперных характеристик для определения величины a в полупроводниковых пиро-ПАН показывают, что с изменением T_t образца величина a изменяется. Если при расчетах по формуле (11) подставить значения a , определенные из вольт-амперной характеристики (табл. 1), то величина N с ростом T_t уменьшается. Эти результаты на первый взгляд кажутся неверными, т. е. казалось бы, что с повышением T_t образца, значение N должно увеличиваться. Но в работах [18, 19] доказано, что при формировании полупроводникового пиро-ПАН происходит кластеризация областей полисопряжения. Это приводит к уменьшению значения N с увеличением T_t .

Комплекс частотно-температурных исследований с образцов ПАН в высокотемпературной области при $f < f_v$, позволил обнаружить еще одно явление, так называемое частотно-компенсационное. Суть эффекта, которую впервые объяснил Видади [20], заключается в том, что увеличение σ с ростом f за счет уменьшения значения энергии активации проводимости компенсируется уменьшением предэкспоненциального множителя в формуле (5). Существование единой точки пересечения высокотемпературных участков кривых $\sigma(T)$ (рис. 1) при $f < f_v$ означает, что выполняется частотно-компенсационный эффект.

Из исследований частотно-компенсационного эффекта можно заключить, что этот эффект наблюдается для частот, когда частотная зависимость σ образцов ПАН описывается в рамках мультиплетной модели.

Низкотемпературная область $T < T_c$. Как показано выше, в низкотемпературной области в переменном электрическом поле при $f < f_v$ (рис. 2) основной вклад в проводимость вносят переходы электрона между локализованными состояниями с переменной длиной прыжка. Хотя для этой области температур ($T < T_c$) характерны те же частотные области (рис. 5), наблюдавшиеся в высокотемпературной области ($T > T_c$), аналитические выражения (6) и (11) здесь неприменимы, так как при получении этих выражений считалось, что длина прыжка электрона между локализованными состояниями постоянна.

В работах [21, 22] на основе мультиплетной модели приведены расчетная формула для вычисления $\sigma(f)$ неупорядоченных систем, когда температурная зависимость статической проводимости описывается законом (2). Она имеет вид

$$\sigma(\omega, T) \propto \omega^{s(T)} \exp \left[-p \left(\frac{T_0}{T} \right)^p \right], \quad (13)$$

где

$$s(T) = 1 - \left[\ln(\omega\tau_0) + 2,4 \ln \frac{T_0}{T} + \left(\frac{T_0}{T} \right)^p \right]^{-1} \quad (14)$$

Причем если же плотность локализованных состояний около уровня Ферми убывает по закону $g(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_F)^{\xi}$ [23], то $p=1/2$. Выражение (13) справедливо при условии [21] $B \gg 1$, где

$$B = \omega\tau_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{(1+\xi)p} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^p \right] \quad (15)$$

Здесь $\tau_0 \sim 10^{-12}$, $\xi = 2/3(\gamma + \beta)$, γ и β – стандартные критические индексы [23], соответственно равны 1,7 и 0,4.

Таблица 2

Зависимость параметров T_0 и B от f для образцов ПАН,
термообработанного при $T_t = 450^\circ$

f , Гц	$T_0 \cdot 10^{-2}$, К	B при T , К		
		100	150	200
$1 \cdot 10^2$	430	883,7	12,6	0,90
$1 \cdot 10^3$	300	181,3	5,0	0,50
$1 \cdot 10^4$	200	57,5	2,3	0,38
$1 \cdot 10^5$	160	86,4	5,2	0,93

Как видно из табл. 2, условие (15) хорошо выполняется для образцов ПАН в области температур $T < T_c$. Это показывает, что расчетная формула (13) может быть использована для описания σ пиро-ПАН при $T < T_c$ и $f < f_c$.

Рассмотрим теперь поведение σ образцов пиро-ПАН при $T < T_c$ и $f > f_c$. Как видно из рис. 2, для $f > f_c$ зависимость σ от T не является активацационной, а в области температур, ограниченной кривой b , проводимость зависит от температуры в виде $\sigma \propto T^{-m}$.

Таким образом, в низкотемпературной области при $f > f_c$, когда σ описывается парной моделью с участием фона, температурная зависимость σ образцов ПАН выражается степенным законом.

ЛИТЕРАТУРА

- Богуславский Л. И., Стильбанс Л. С. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10. С. 1802.
- Вах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1971. 136 с.
- Guintini J. C., Julien D., Zanchetta I. V., Carmona F., Delhaes P. // J. Non-Crystall. Solids. 1978. V. 30. № 1. P. 87.
- Jacquemin J. L., Ardalan A., Bordure G. // J. Non-Crystall. Solids. 1978. V. 28. № 2. P. 249.
- Абдурахманов У. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1981. 19 с.
- Умаров А. В., Абдурахманов У., Файзиев А. Р., Магрупов М. А. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 1. С. 206.
- Магрупов М. А., Абдурахманов У. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 731.
- Абдурахманов У., Забродский А. Г., Магрупов М. А., Умаров А. В. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 12. С. 3680.
- Забродский А. Г. // Физика и техника полупроводников. 1977. Т. 11. № 3. С. 595.
- Забродский А. Г., Зиновьев К. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 86. № 2. С. 727.
- Брыксин В. В. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 8. С. 2441.
- Брыксин В. В., Дьяконов М. Н., Муждаба В. М., Ханин С. Д. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 5. С. 1516.
- Кляукина И. В., Шлинак И. С. // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12. № 1. С. 134.
- Магрупов М. А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1981. 465 с.
- Шкловский Б. И., Эфрос Л. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1981. Т. 81. № 1 (7). С. 406.
- Pollak M., Gebally T. H. // Phys. Rev. 1961. V. 122. № 6. P. 1742.
- Mott N., Davis E. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 658 с.
- Магрупов М. А., Абдурахманов У. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 527.
- Магрупов М. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 11. С. 2106.
- Vidadi Yu. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 61. P. k59.
- Рудько В. Н., Фищук И. И. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 6. С. 1897.
- Rudko V. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 110. P. k17.
- Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию:
16.XII.1987

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SEMICONDUCTIVE PYROPOLYMERS
IN ALTERNATING ELECTRICAL FIELD**

Abdurakhmanov U., Umarov A. V., Zainutdinov A. Kh., Magrupov M. A.

S u m m a r y

The frequency dependence of electrical conductivity σ of semiconductive pyropolymers on the basis of PAN has been studied. An increase of frequency f from 10^2 to 10^7 Hz results in increase of σ following as for most unordered systems $\sigma \propto f^a$. Temperature dependence of σ has been analysed at fixed frequencies in the 100-450 K range. In the low-temperature region the main contribution into σ of electrons transitions between polyconjugation regions disposed in some optimal energies band near the Fermi level is shown. In the high-temperature range these polyconjugation regions are the nearest neighbors.