

МГ-2,5% не влияет на взаимодействие ПМАК – белок (рисунок, кривые 3, 4 и 5 при $i>0,6$).

Можно думать, что наблюдаемые особенности функциональных свойств ПМАК-С-2,5% связаны с появлением в этой сетчатой диспергированной ПМАК протяженных линейных фрагментов в результате диспергирования. Отсутствие таких фрагментов в сетчатых ПМАК-С-4% и ПМАК-МГ-2,5% подтверждается значениями времен релаксации для каждого из компонентов комплекса (табл. 2).

Если проанализировать устойчивость белковых комплексов на основе сетчатых ПМАК при разных исходных соотношениях белок – ПМАК, то видно, что для сетчатых ПМАК, полученных радикальной сополимеризацией, как и для линейной, зависимость является экстремальной с максимумом устойчивости при одном и том же значении [Б] : [ПМАК]= $6 \cdot 10^{-3}$ (табл. 1). Зависимость для комплекса на основе ПМАК-МГ-2,5% носит иной характер, наблюдается постепенное уменьшение устойчивости по мере заполнения ПМАК-МГ-2,5% белковыми глобулами.

Авторы сердечно благодарят В. Б. Лущик за синтез люминесцентномеченых полимеров, К. М. Рожецкую за синтез сетчатых полиэлектролитов и Р. Н. Мишаеву за получение микродисперсных форм сетчатой ПМАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. С. 204.
2. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Лущик В. Б., Krakovjak M. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 593.
3. Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1599.
4. Krakovjak M. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
5. Ануфриева Е. В., Кузнецова Н. П., Krakovjak M. Г., Мишаева Р. Н., Паутов В. Д., Семиголов Г. В., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 102.
6. Ануфриева Е. В. Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 77.
7. Ануфриева Е. В., Krakovjak M. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 212.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1988

УДК 541.64:537.3

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ ОЛИГОНАФТОЛЕ

Видади Ю. А., Мамедов Б. А., Рагимов А. В.,
Лиогоный Б. И.

Для олигооксиариленов, состоящих из оксиароматических звеньев с системой полисопряжения, в основном характерен нестандартный механизм переноса заряда; кроме того, они имеют некоторые электрические свойства, характерные для высокоомных неорганических полупроводников [1]. Эти олигомеры представляют интерес для создания высокоэффективных покрытий и активных элементов с качественно новыми параметрами. В опубликованных работах [2–4] показано, что на переменном токе в них преобладает перенос заряда путем перескоков между локализованными состояниями с энергией вблизи уровня Ферми. Однако многие вопросы, связанные с переносом заряда в полупроводниках такого типа, еще далеки от решения или находятся лишь на стадии постановки [5]. В част-

ности, не до конца выяснена возможность транспорта заряда по локализованным состояниям области низких температур.

В настоящей работе описаны результаты исследования электронно-транспортных процессов в олиго- α -нафтоле на постоянном и переменном токе в широком температурном интервале.

Олигонафтоль ($M_n=870$, $M_w=1450$, содержание гидроксильных групп 11,2%) синтезировали путем окислительной поликонденсации дважды сублимированного α -нафтола (квалификация ч. д. а.) в присутствии H_2O_2 , очищали от низкомолекулярной фракции промыванием реакционных продуктов горячей водой и сушили в вакууме (13,3 Па) при 423 К в течение 8 ч. Для проведения электрических измерений получили пленки из раствора олигонафтола в диоксане путем выпаривания растворителя на ситалловой подложке с предварительно нанесенными электродами из алюминия. Электропроводность измеряли на постоянном токе электрометром, а на переменном токе в диапазоне частот $5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^7$ Гц с помощью куметра в вакууме (0,013 Па).

На рис. 1 приведена температурная зависимость электропроводности на постоянном токе $\sigma(0)$. В области высоких температур зависимость $\lg \sigma(0)$ от T^{-1} линейная, и энергия активации проводимости составляет 1,65 эВ. В области низких температур эта зависимость оказывается нелинейной. Если по оси абсцисс отложить величину $T^{-1/4}$, то в интервале 100–213 К значения электропроводности ложатся на прямую линию. Температурный интервал, при котором наблюдается зависимость $\lg \sigma(0)=F(T^{-1/4})$, достаточно низкий, и при этом могут иметь место прыжковые процессы.

Известно, что в модели Дэвиса – Мотта для энергетической структуры аморфных полупроводников принимается существование зоны локализованных уровней вблизи середины запрещенной зоны. Это приводит к механизму транспорта заряда путем прыжков, при котором электропроводность описывается выражением [6]

$$\sigma(0)=\sigma'_0 \exp(-BT^{-1/4}),$$

где σ'_0 — предэкспоненциальный множитель. Параметр B зависит от плотности состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$ и описывается выражением следующего вида:

$$B=2[\alpha^3/kN(E_F)]^{1/4}, \quad (1)$$

где α^{-1} — радиус локализованных волновых функций, k — постоянная Больцмана. Полученный нами из температурной зависимости параметр $B=50$ К $^{1/4}$ является характеристикой прыжковой проводимости образца олигонафтола.

С повышением температуры средняя длина прыжка \bar{r} носителей заряда уменьшается в соответствии с выражением [6]

$$\bar{r}=\frac{1}{2,73} \alpha^{-1} B T^{-1/4}$$

Если принять $\alpha^{-1}=2,3$ Å [3] и положить $B=50$ К $^{1/4}$, то находим $\bar{r}=42 \cdot T^{-1/4}$ Å, что дает 13,3 Å при 100 К и 11,2 Å при 200 К. Пользуясь формулой (1), можно оценить $N(E_F)$ по наклону зависимости $\lg \sigma(0)$ от $T^{-1/4}$ на низкотемпературном участке. Величина $N(E_F)$ составляет $2,43 \cdot 10^{21}$ эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$.

Другим методом изучения прыжкового переноса заряда с переменной длиной прыжка вблизи уровня Ферми является измерение проводимости на переменном токе в зависимости от частоты f и температуры. Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 2. Видно, что на частотах $5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^7$ Гц проводимость растет пропорционально $\omega^{1,0}$ ($\omega=2\pi f$), и ее величина увеличивается при повышении температуры приблизительно по линейному закону. Эти данные соответствуют частотной и температурной зависимостям прыжковой проводимости по состояниям

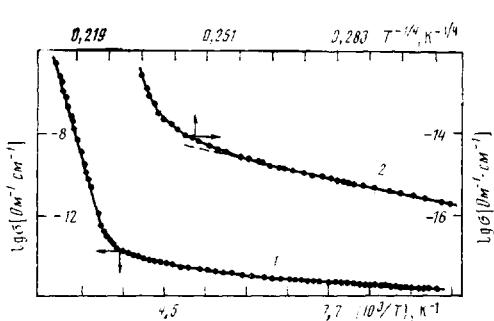


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе пленки олигонафтала в координатах $\lg \sigma = 10^3/T$ (1) и $\lg \sigma = T^{-1/4}$ (2)

Рис. 2. Частотная зависимость проводимости при 293 К в олиго- α -нафтоле. На вставке приведена температурная зависимость проводимости олигонафтала на частоте 100 кГц

вблизи уровня Ферми. Их можно интерпретировать с помощью известной формулы [7]

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3}{96} q^2 k T N^2(E_F) \alpha^{-5} \omega \left[\ln \left(\frac{\gamma_\Phi}{\omega} \right) \right]^4,$$

где $\sigma(\omega)$ — прыжковая электропроводность на переменной токе, γ_Φ — фононная частота, q — элементарный заряд.

Приняв $\gamma_\Phi = 10^{12}$ с⁻¹, $\omega = 10^6$ с⁻¹ и $T = 290$ К, находим, что $N(E_F) = 3,0 \cdot 10^{20}$ эВ⁻¹·см⁻³, если $\alpha^{-1} = 2,3$ Å. Различие значений $N(E_F)$, вычисленных по $\sigma(0)$ и $\sigma(\omega)$, может быть связано с упрощающими предположениями при выводе использованных для расчета выражений, хотя, выбрав оптимальную величину α^{-1} в пределах 2–10 Å [6], можно найти близкие значения $N(E_F)$ как по $\sigma(0)$, так и по $\sigma(\omega)$.

Полученные данные позволяют установить общее выражение для описания температурной зависимости электропроводности олигонафтала на постоянном токе, имеющее следующий вид:

$$\sigma(0) = \sigma_0' \exp \left(-\frac{50}{T^{1/4}} \right) + \sigma_0'' \exp \left(-\frac{1,65}{kT} \right)$$

Здесь первая составляющая — моттовская прыжковая проводимость, доминирующая при низких температурах, вторая составляющая — проводимость с энергией активации на порог подвижности, которая проявляется в области высоких температур. Параметры, характеризующие проводимость олигонафтала, можно варьировать в достаточно широком пределе путем окисления олигонафтала в относительно мягких условиях [2], отжига [8] и облучения.

ЛИТЕРАТУРА

- Органические полупроводники/Под ред. Каргина В. А. М., 1968. 412 с.
- Видади Ю. А., Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Гусейнов С. А., Лиогонький Б. И. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 195.
- Vidadi Yu. A., Ragimov A. V., Mamedov B. A., Guseinov S. A., Medzhidov A. A., Liogon'kiy B. I. // Phys. Stat. Sol. A. 1983. V. 79. № 2. P. 645.
- Видади Ю. А., Рагимов А. В., Мамедов Ф. Ш., Мамедов Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 188.
- Kao K., Xuan B. Перенос электронов в твердых телах. Т. 1. М., 1984. 352 с.
- Mott H., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 360 с.
- Pollak M. // Phil. Mag. 1971. V. 23. № 183. P. 519.
- Видади Ю. А., Мамедов Б. А., Мамедов Ф. Ш., Рагимов А. В. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1389.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Институт химической физики
АН СССР

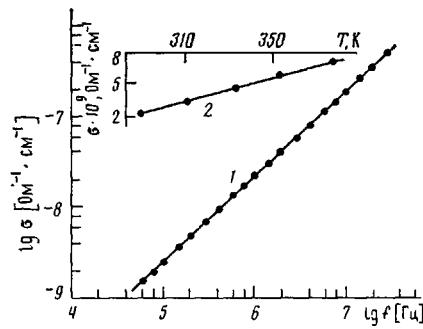


Рис. 2

Рис. 2. Частотная зависимость проводимости при 293 К в олиго- α -нафтоле. На вставке приведена температурная зависимость проводимости олигонафтала на частоте 100 кГц