

А.Е.Почтенный, доцент;  
И.П.Ильюшонок, ассистент;  
О.Н.Куданович, студент

## МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

The theoretical model which describes the temperature and concentration dependence of hopping conductivity is deduced. The experimental method of measurement of such parameters of the model as the localization radius, characteristic hopping length and coordination number is proposed.

При изучении и прогнозировании электрофизических свойств вещества возникает проблема экспериментального определения микроскопических параметров электроненоса. К примеру, в случае кристаллических полупроводников и диэлектриков с зонным механизмом проводимости такими параметрами являются эффективные массы и подвижности носителей заряда, а также ширина запрещенной зоны и энергия ионизации примесей; для определения этих параметров детально разработаны и широко применяются соответствующие экспериментальные методы. Аналогично обстоят дела и с металлами, для которых установлен набор параметров проводимости и разработаны экспериментальные методы определения этих параметров. Следует отметить, что величины такого рода

(к примеру эф. эффективная масса) не являются такими однозначными характеристиками вещества, как, например, плотность, а имеют смысл только в рамках определенной теоретической модели и за рамками применимости этой модели свой смысл теряют, представляя собой, таким образом, скорее параметры модели, чем параметры вещества. Поэтому перенос представлений и характеристик, описывающих проводимость некоторого класса материалов, на материалы с другим типом и механизмом проводимости, не только необоснован, но и бессмыслен.

Задача установления набора параметров, необходимых для описания прыжковой проводимости, осуществляемой путем нерезонансного туннельного переноса электронов по локализованным состояниям, к настоящему времени не решена. В то же время материалы с прыжковой проводимостью, такие, как органические молекулярные кристаллы и полимеры, нашли сейчас широкое применение в чувствительных элементах сенсорных анализаторов, что перевело задачу описания прыжковой проводимости из разряда экзотических в разряд весьма актуальных с практической точки зрения. В связи с этим целью настоящей работы является выявление набора микроскопических параметров, необходимых для описания прыжковой проводимости в рамках рассматриваемой теоретической модели, и разработка одного из вариантов экспериментального метода определения этих параметров.

Как показано в [1], плотность тока  $j$ , обусловленная переносом заряда по локализованным состояниям, может быть представлена в виде

$$j = \int 2er v(E)P(E)g(E)f(E, T)[1 - f(E, T)]dE, \quad (1)$$

где  $e$  - абсолютное значение заряда электрона;  $r$  - среднее расстояние между центрами локализации;  $v(E)$  - квазиклассическая частота периодического движения электрона в потенциальной яме, соответствующей центру локализации;  $P(E)$  - разность коэффициентов прохождения потенциального барьера в направлениях против внешнего электрического поля и по полю соответственно;  $g(E)$  - плотность локализованных электронных состояний;  $f(E, T)$  - функция Ферми-Дирака; множитель 2 учитывает спин электрона; интегрирование в (1) ведется по всем электронным состояниям, обеспечивающим электроперенос.

В случае узкозонных материалов, что справедливо для молекулярных кристаллов, полимеров и слаболегированных полупроводников, ширина пика плотности локализованных состояний много меньше энергетического зазора между этим пиком  $E_0$  и уровнем Ферми  $E_F$ . Тогда плотность состояний приобретает свойства  $\delta$ -функции Дирака, весь ток создается электронами с энергией, очень близкой к  $E_0$ , и соотношение (1) резко упрощается:

$$j = 2er v(E_0)P(E_0)f(E_0, T)[1 - f(E_0, T)] \int g(E) dE, \quad (2)$$

причем интеграл в (2) вычисляется по всем энергиям локализованных электронов и по определению равен просто концентрации центров локализации  $n$ , то есть

$$j = 2er v(E_0)P(E_0)f(E_0, T)[1 - f(E_0, T)]n. \quad (3)$$

Все дальнейшие упрощения соотношения (3) можно базировать на предположении о низкой концентрации центров локализации, что формально должно определяться условием  $z = r/\alpha \gg 1$ , где  $\alpha$  - радиус локализации волновой функции:

$$\alpha = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U - E_0)}}, \quad (4)$$

где  $\hbar$  - постоянная Планка;  $m$  - эффективная масса носителей заряда;  $(U - E_0)$  - высота потенциального барьера, отделяющего соседние центры локализации.

В этом случае можно пользоваться болцмановским приближением, соответствующим условию  $\mu = |E_0 - E_F| \gg kT$ , то есть

$$f(E_0, T)[1 - f(E_0, T)] = \exp(-\mu/kT), \quad (5)$$

а волновые функции локализованных электронов можно считать водородоподобными, откуда

$$v(E_0) = \hbar/2\pi m\alpha^2, \quad (6)$$

$$P(E_0) = \frac{16me\epsilon\alpha r^2}{\hbar^2} \exp(-2r/\alpha), \quad (7)$$

при выводе последнего соотношения напряженность внешнего электрического поля  $\epsilon$  считается малой:  $e\epsilon r \ll (U - E_0)$ . Подставляя (5), (6) и (7) в (3), получим соответствующее закону Ома выражение для плотности тока

$$j = \frac{16e^2 r^3 n \epsilon}{\alpha \hbar} \exp(-2r/\alpha) \exp(-\mu/kT),$$

что с учетом  $nr^3 = 1$  и  $\sigma = j/\epsilon$  и после введения обозначений  $z = r/\alpha$  и

$$\sigma_{03} = \frac{16e^2}{\pi \hbar \alpha} \quad (8)$$

дает соотношение для удельной проводимости:

$$\sigma = \sigma_{03} \exp(-2z) \exp(-\mu/kT). \quad (9)$$

Если учесть, что при увеличении концентрации центров локализации происходит уширение пика плотности локализованных состояний, то, как это показано в [1], в линейном приближении для плотности состояний вместо  $\mu$  в соотношении (9) следует подставить экспериментально наблюдаемую энергию активации проводимости

$$\varepsilon = \frac{e^2}{\chi \alpha z} \left( 1 - \frac{z_0}{z} \right), \quad (10)$$

где  $\chi$  - относительная статическая диэлектрическая проницаемость,  $z_0$  - координационное число, определяющее ширину пика плотности локализованных состояний. Тогда удельная проводимость

$$\sigma = \sigma_{03} \exp(-2r) \exp(-\varepsilon/kT), \quad (11)$$

где величины  $\sigma_{03}$  и  $\varepsilon$  задаются соотношениями (8) и (10).

По поводу соотношения (8) следует отметить, что это совершенно новый результат; обычно величина  $\sigma_{03}$  вычисляется методами теории протекания токов с точностью до численного коэффициента порядка единицы [2], причем оцененные таким способом значения  $\sigma_{03}$  отличаются от экспериментальных в 10-20 раз [3]. Сопоставление же расчетов по формуле (8) с экспериментальными данными для легированных полупроводников приводит к более чем удовлетворительному соответствию.

Формулы (8), (10) и (11) показывают, что для описания прыжковой проводимости, кроме диэлектрической проницаемости, которая обычно известна, требуется знание радиуса локализации  $\alpha$ , характерной безразмерной длины прыжка  $z$  и координационного числа  $z_0$  - указанные три величины и являются теми микроскопическими параметрами электропереноса, которые характеризуют прыжковую проводимость и должны определяться экспериментально.

Кроме выявления параметров электропереноса, соотношения (8), (10) и (11) показывают и возможность экспериментального определения этих параметров путем измерения полной проводимости образца  $G$  и ее температурной зависимости. Поскольку полная проводимость образца связана с удельной проводимостью как

$$G = \sigma \Gamma, \quad (12)$$

где  $\Gamma$  - геометрический фактор, определяемый конфигурацией образца и системы измерительных электродов, то соотношения (8), (10)-(12) позволяют составить систему уравнений:

$$G_{0i} = \frac{16e^2}{\pi\hbar\alpha} \Gamma \exp(-2z_i), \quad (13a)$$

$$\varepsilon_i = \frac{e^2}{\chi\alpha z_i} \left(1 - \frac{z_0}{z_i}\right), \quad (13б)$$

$$G_i = G_{0i} \exp(-\varepsilon_i / kT) \quad (13в)$$

Изменяя параметр  $z_i$  таким образом, чтобы величины  $z_0$ ,  $\alpha$  и  $\Gamma$  оставались неизменными, и измеряя  $G_i$ ,  $\varepsilon_i$  и  $T$ , можно получить количество уравнений вида (13а) - (13в), достаточное для решения этой системы, и рассчитать на основе экспериментальных данных значения характерной длины прыжка  $z_i$ , радиуса локализации  $\alpha$  и координационного числа  $z_0$ .

Для проведения подобного эксперимента использовались пленки фталоцианина меди толщиной 40 нм, нанесенные на поликоробовые подложки с растровой системой электродов. Как известно [4], проводимость фталоцианина меди сильно зависит от концентрации сорбированного из атмосферы кислорода. Используемые образцы нагревались до температуры 390 К, выдерживались при этой температуре в течение двух часов для частичной десорбции кислорода, а затем охлаждались со скоростью, достаточной для того, чтобы за один цикл охлаждения концентрация сорбированного за время охлаждения кислорода была незначительной. В процессе охлаждения измерялась температурная зависимость проводимости, по которой определялись величины  $\varepsilon_i$  и  $G_{0i}$ . Такие циклы повторялись четыре раза в воздухе при атмосферном давлении, а затем четыре раза в вакууме при давлении 1 Па.

Полученные результаты показали, что измеряемые величины  $\varepsilon_i$  и  $G_{0i}$  удовлетворяют функциональной зависимости, задаваемой уравнениями (13а), (13б), что свидетельствует о прыжковом характере проводимости фталоцианина меди. Расчеты параметров электропереноса при использовании значения  $\chi = 3,6$  [5] приводят к значениям радиуса локализации  $\alpha = 0,17$  нм и координационного числа  $z_0 = 1$ . Характерная длина прыжка электрона в процессе повторения циклов десорбции менялась от начального значения 0,37 нм до конечного (после восьмого цикла десорбции) 0,51 нм.

Таким образом, показано, что предложенная теоретическая модель достаточно хорошо описывает проводимость фталоцианина меди, а предложенный экспериментальный метод позволяет определять микроскопические параметры прыжковой проводимости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Почтенный А.Е. О концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости // Докл. АН БССР. - 1989. - Т.33, N7. - С.617-620.
2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. - М.: Наука, 1979.
3. Емельяненко О.В., Масагутов К.Г., Наследов Д.Н., Тимченко И.Н. Прыжковая проводимость по примесям в  $n$ - InP // Физ. и техн. полупроводников. - 1975. - Т.9, N3. - С.503-511.
4. Wright J.D. Gas adsorption and conductivity of phthalocyanines // Progress in Surface Science. - 1989. - V 31, N1/2. - P.1-60.
5. Gould R.D. Dependence of the mobility and trap concentration in evaporated copper phthalocyanine thin films on background pressure and evaporation rate // J. Phys. D.: Appl. Phys. - 1986. - V.9. - P.1785-1790.