

Stanisław TKACZYK

Instytut Fizyki, WSP w Częstochowie

Przewodnictwo stałoprądowe w cienkich warstwach amorficznych i polikrystalicznych układu 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami

Streszczenie

Przedstawiona praca dotyczy badań przewodnictwa stałoprądowego 1,4-cis-polibutadienu i 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego para fenylami. Przeprowadzono także badania rentgenograficzne w zakresie temperatur od 120K do 293K. Z badań tych wynika, że poniżej 268K w badanym polimerze wzrasta udział fazy krystalicznej. Domieszkowanie p-fenylami powoduje utrzymanie się fazy krystalicznej aż do 293K. Z analizy prądów termicznie stymulowanych określono przejścia fazowe. Wyznaczono temperaturę krystalizacji czystego 1,4-cis-polibutadienu (T_k) oraz temperaturę przejścia szklanego (T_g).

Głównym celem pracy było badanie mechanizmów przewodnictwa i określenie energii aktywacji. Badany materiał miał postać cienkich warstw od 1 μm do 10 μm . Cienkie warstwy były zaopatrzone w elektrody ze złota i aluminium. Stosowano temperatury pomiaru od 15K do 400K. Wartość pól elektrycznych zmieniała się od 0 do $1,25 \cdot 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$. Prądy płynące w objętości materiału zmieniały się w granicach od $1 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ A}$. Z analiz uzyskanych rezultatów przedstawionych w tej pracy można wywnioskować, że na kontakcie metal – polimer istnieje bariera Schottkie’go. Wprowadzenie nośników ładunków z elektrod do polimeru i polimeru domieszkowanego p-fenylami zachodzi w drodze termoemisji i emisji polowej. Transport ładunku przez objętość badanych materiałów odbywa się głównie z udziałem hoppingu. Szczególnie ujawnia się hopping dwuwymiarowy. Wyznaczone energie aktywacji zawierały się w granicach od 0,03 eV do 1,15 eV. Aparatura użyta w badaniach była przedstawiona w pracy [1].

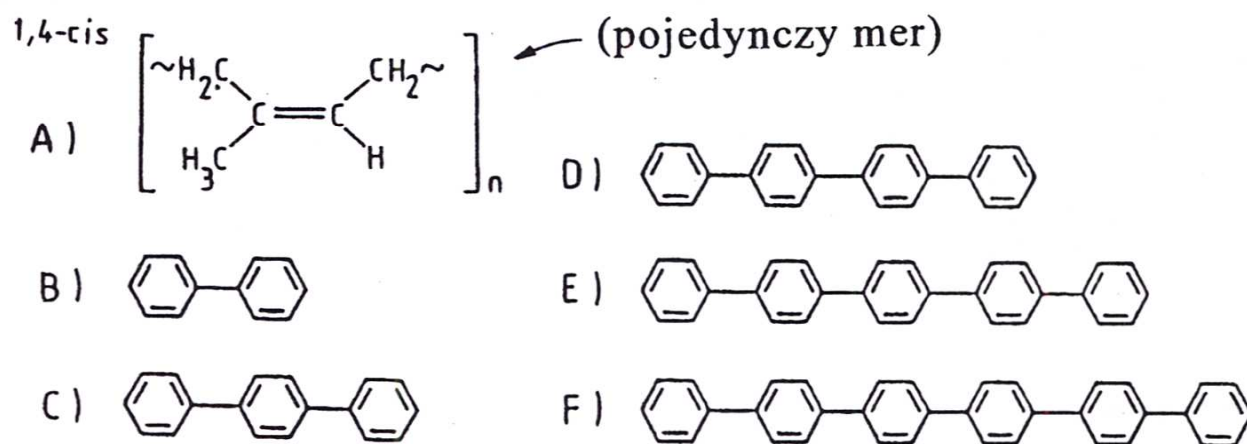
1. Wstęp

Własności fizyczne i elektryczne polimerów, które są materiałami o małym przewodnictwie elektrycznym, określone są przez ich strukturę wewnętrzną oraz powierzchnię będącą w kontakcie w elektrodami. Gęstość stanów pałpkowych oraz ich rozkład

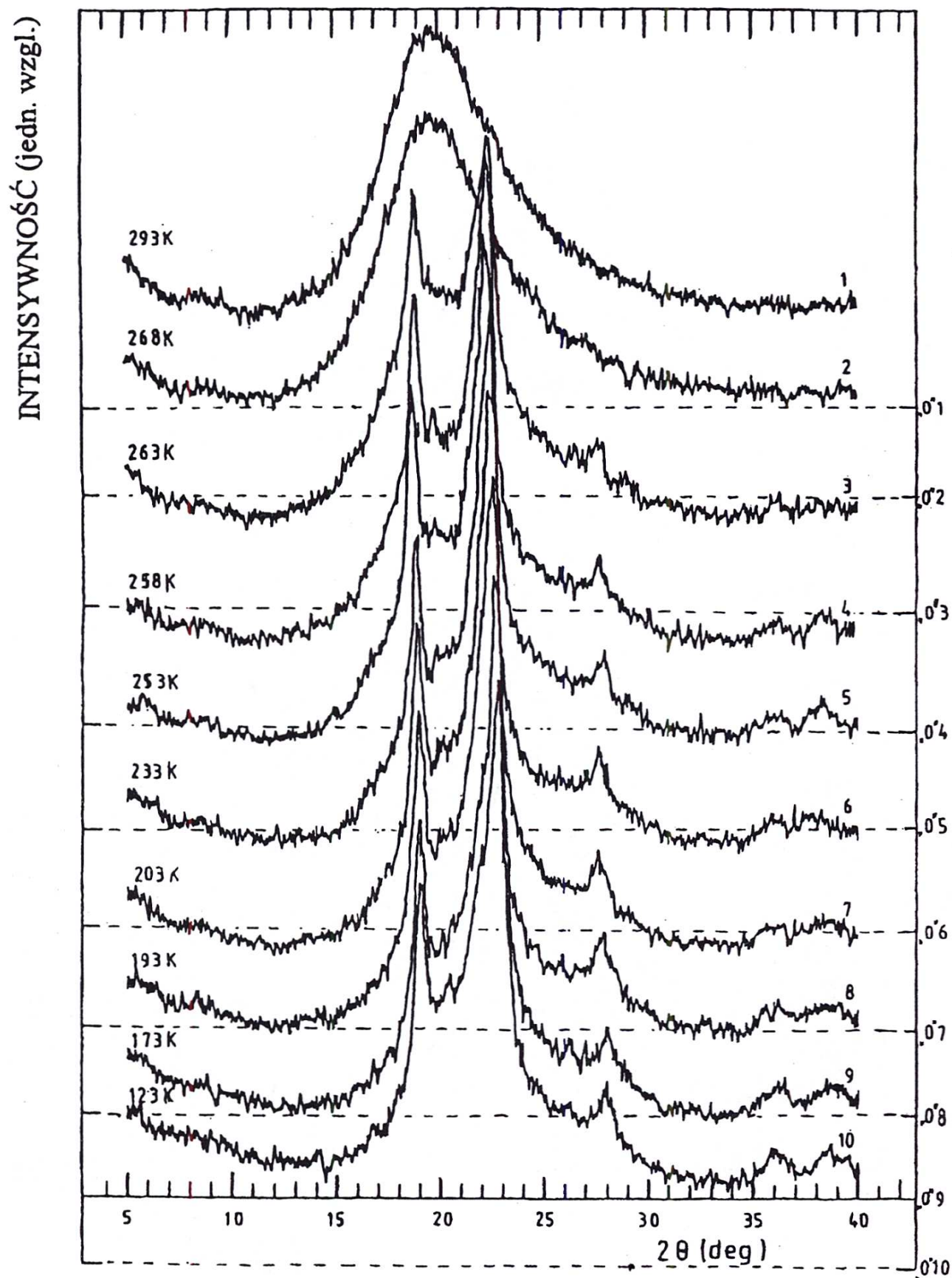
energetyczny ma bezpośredni wpływ na kształt charakterystyk prądowo-napięciowych a tym samym na potencjalne możliwości aplikacyjne. W strukturach o małym stopniu uporządkowania, gdzie obok obszarów krystalicznych znajdują się obszary amorficzne (polimery), zamiast dobrze zdefiniowanej przerwy wzbronionej istnieje stan fizyczny z małą, ale różną od zera gęstością pałapek. Poziom Fermiego leży w pobliżu środka tego obszaru a funkcje falowe nośników ładunku nakładają się w niewielkim stopniu. Dlatego też diagramy energetyczne silnie skompensowanych półprzewodników krystalicznych i materiałów amorficznych są bardzo podobne. Materiały amorficzne i drobno-krystaliczne są dogodnymi obiektami badań przewodnictwa hoppingowego w szerokim zakresie temperatur i pól elektrycznych. W wysokich polach elektrycznych lub w przypadku, gdy elektroda-dielektryk nie jest idealnym kontaktem wstrzykującym prąd płynący przez objętość materiału ma mniejszą wartość niż ten, który mógłby płynąć przez próbkę. W takich warunkach zależności prądowo-napięciowe otrzymane w różnych temperaturach mają różne kształty. Przedmiotem badań w tej pracy jest czysty 1,4-cis-polibutadien o zawartości 96% formy cis i 4% formy trans jako matryca, w którą wprowadzono p-fenyle o różnej koncentracji.

2. Eksperyment

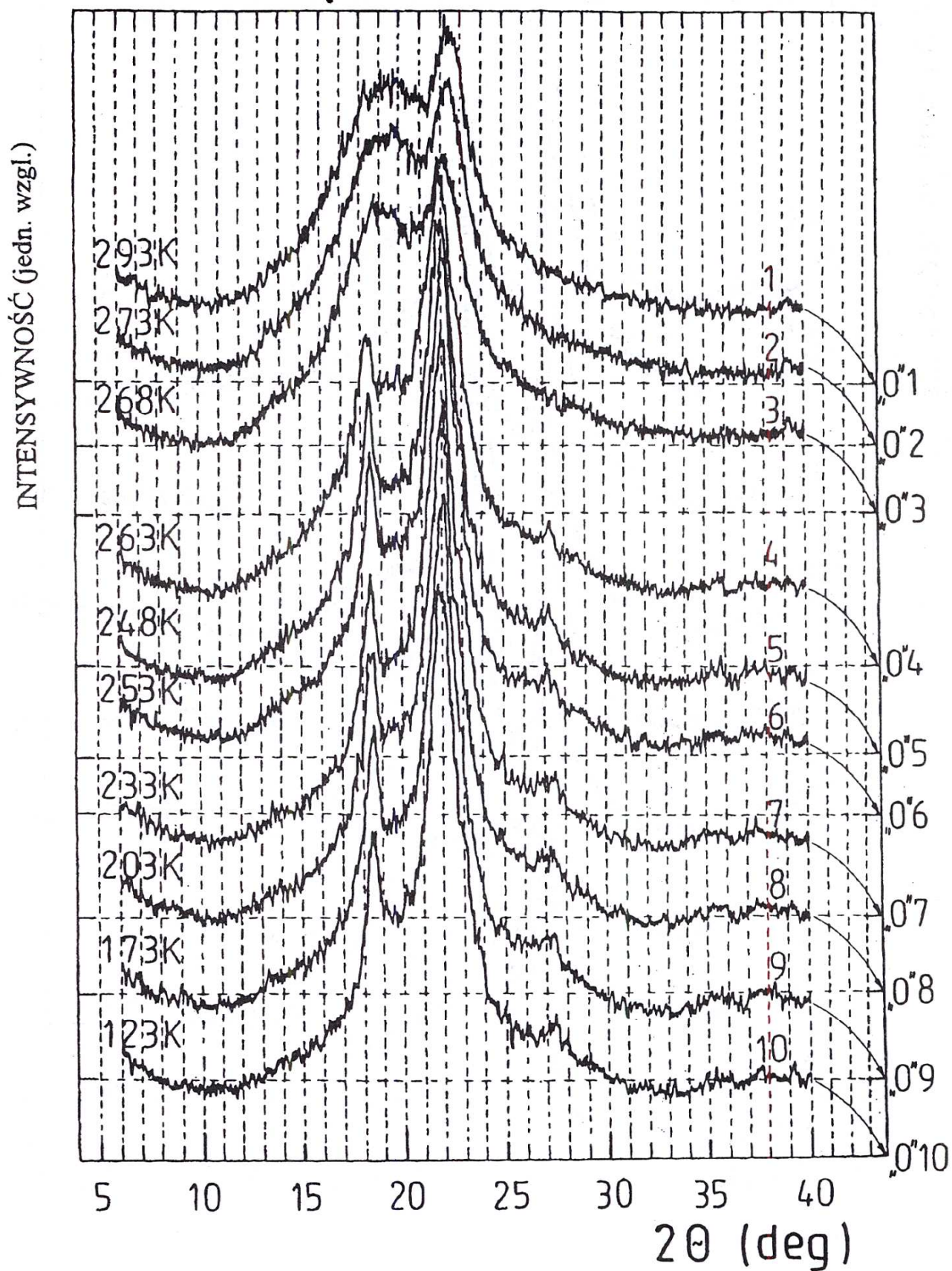
W przeprowadzonych pomiarach jako matrycy polimerowej użyto 1,4-cis-polibutadienu BR – 150 produkcji japońskiej, natomiast formę domieszki stanowiły p-fenyle firmy Fluka o czystości scyntylacyjnej. molekularną strukturę użytych w badaniach materiałów przedstawia rys. 1. Przeprowadzone badania rentgenograficzne — rys. 2. pokazują, że 1,4-cis-polibutadien zawierający 96% formy cis i 4% formy trans krystalizuje w zakresie temperatur od 267K do 268K a stopień krystalizacji zwiększa się wraz z obniżeniem temperatury — rys. 2A. Wprowadzenie w matrycę polimerową p-fenyle o różnej koncentracji powoduje zmianę stopnia krystaliczności i temperatury krystalizacji — rys. 2B,C,D.



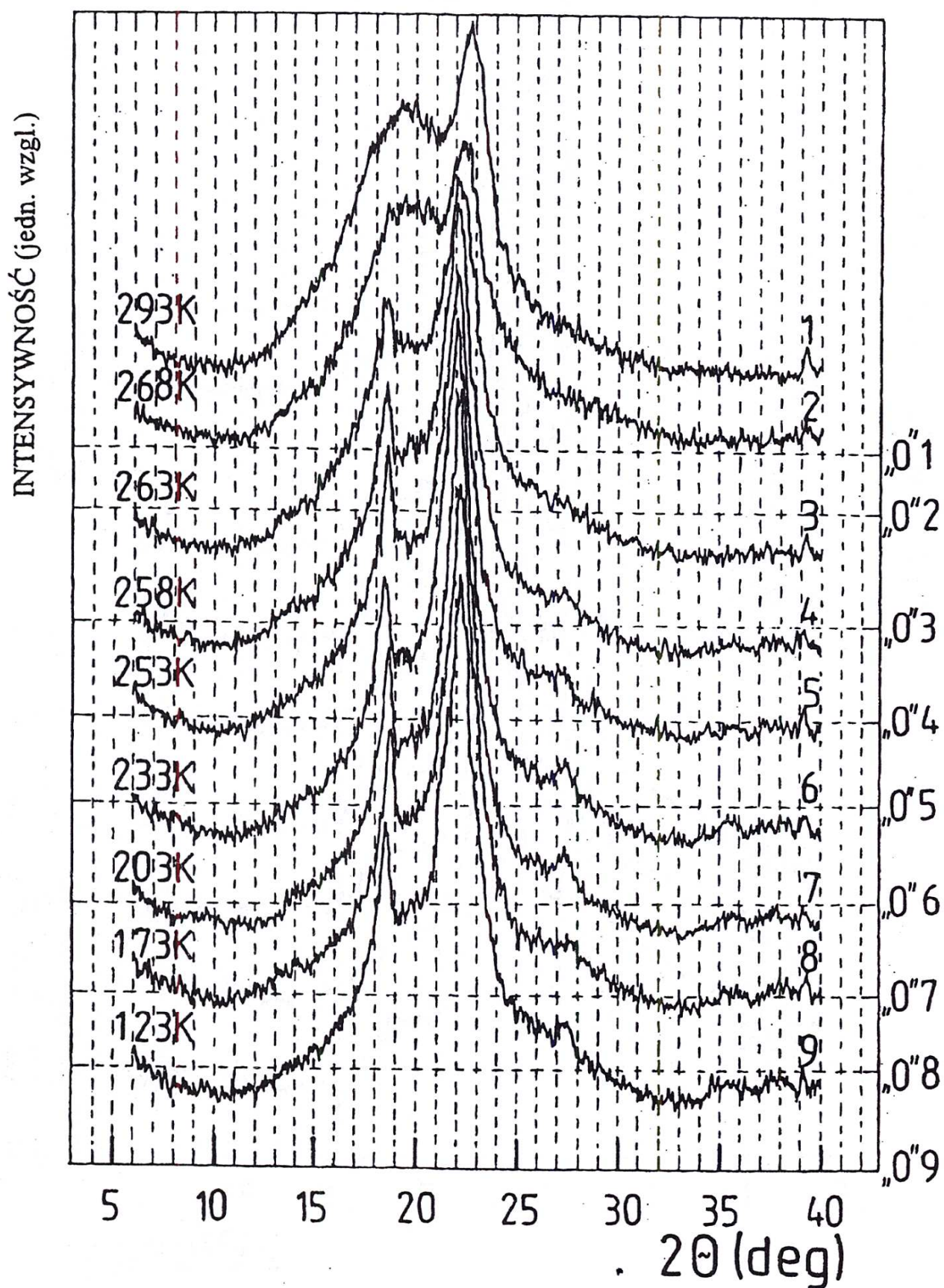
Rys. 1. Struktura molekularna badanych materiałów. A — 1,4-cis-polibutadien; B — p-dwufenyl; C — p-trójf-enyl; D — p-czterofenyl; E — p-pięciofenyl; F — p-sześciofenyl.



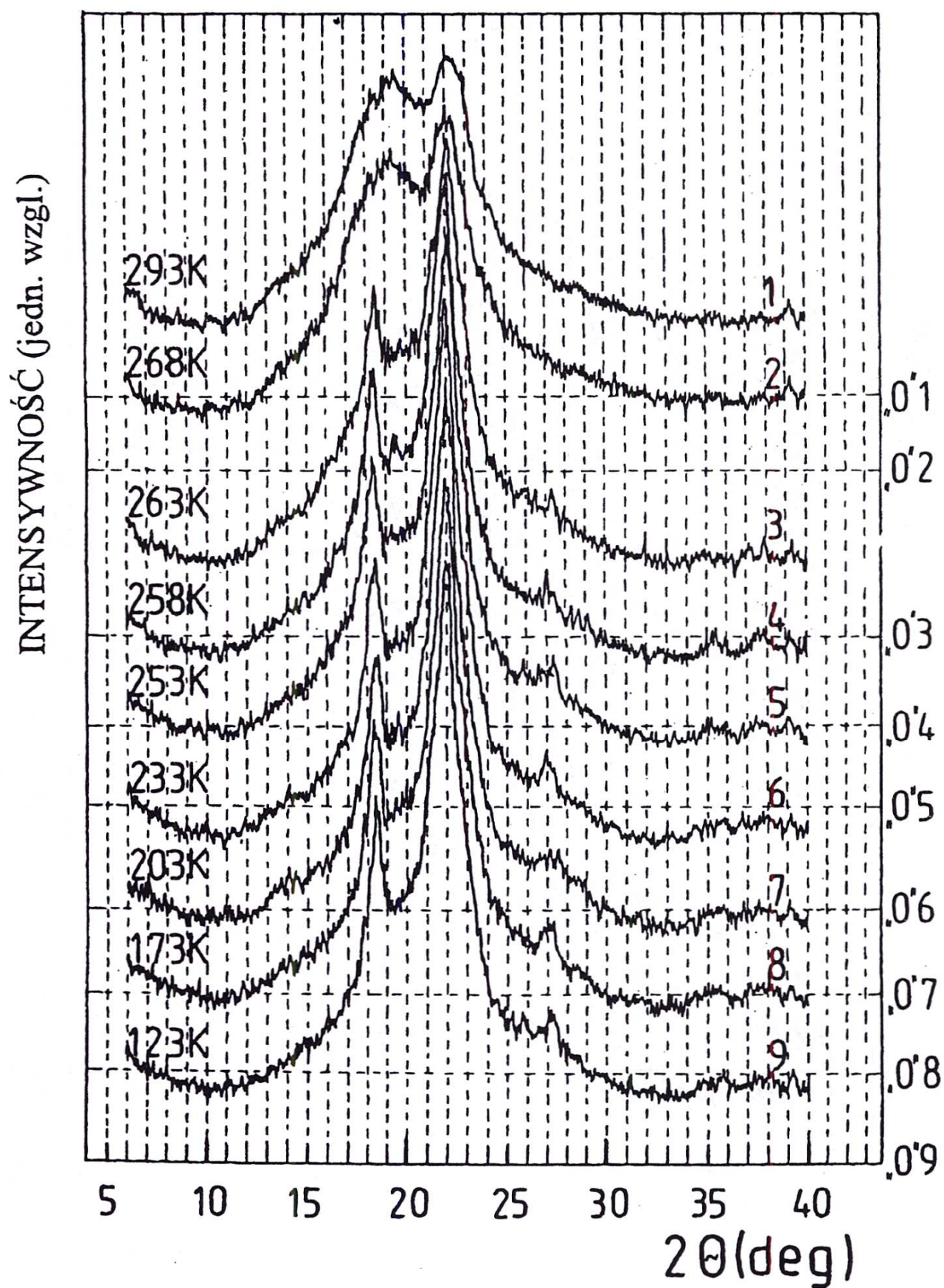
Rys. 2A. Rentgenogramy dla 1,4-cis-polibutadienu i 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami wykonane dla temperatur od 123K do 293K; 1,4-cis-polibutadien BR – 150 (jako czysta matryca).



Rys. 2B. Rentgenogramy dla 1,4-cis-polibutadienu i 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami wykonane dla temperatur od 123K do 293K; 1,4-cis-polibutadien – p-dwufenyl (500:1).



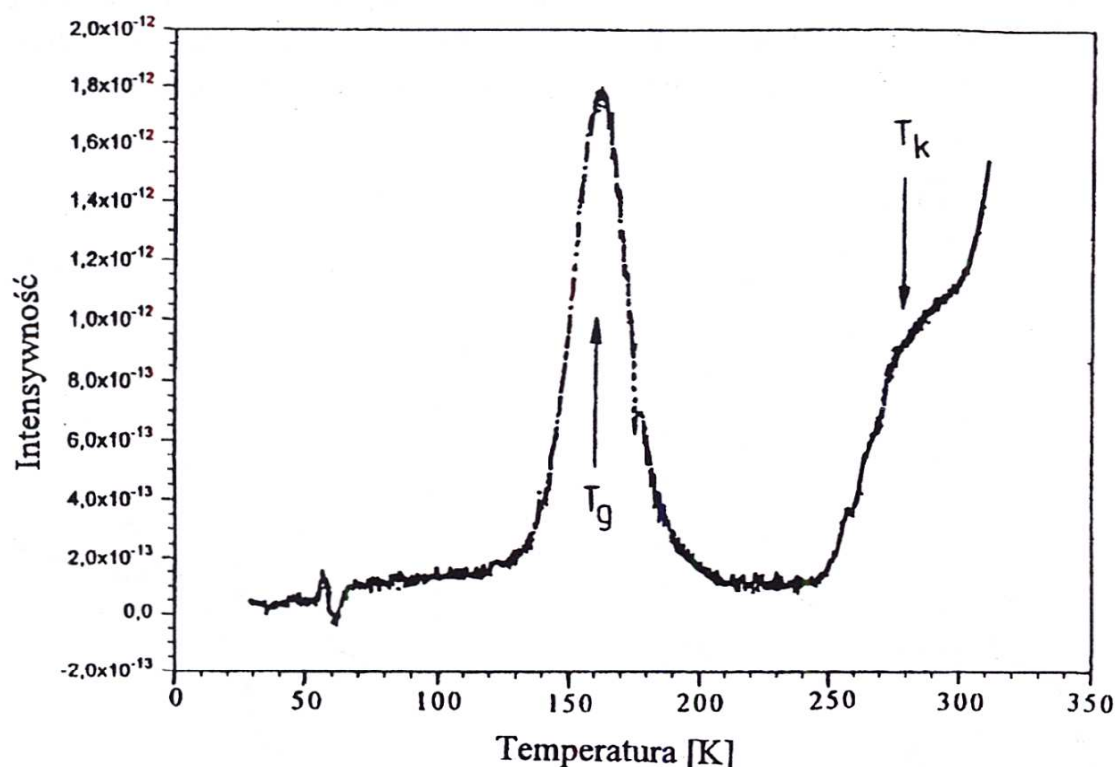
Rys. 2C. Rentgenogramy dla 1,4-cis-polibutadienu i 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami wykonane dla temperatur od 123K do 293K; 1,4-cis-polibutadien – p-pięciofenyl (500:1).



Rys. 2D. Rentgenogramy dla 1,4-cis-polibutadienu i 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami wykonane dla temperatur od 123K do 293K; 1,4-cis-polibutadien – p-sześciofenyl (500:1).

Przewodnictwo stałoprądowe mierzono stosując próbki typu „sandwich” zaopatrzone w elektrody ze złota i z aluminium. Badany materiał był w postaci cienkich warstw o grubościach od 1 μm do 10 μm . Zakres temperatur, w których prowadzono badania, zawierał się w granicach od 15K do 325K dla matrycy polimerowej, natomiast dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami w temperaturze od 100K do 400K. Stosowane pola elektryczne zawierały się w granicach od 0 do $1,25 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. Aparatura użyta do pomiarów była opisana w pracy [1]. Obserwowana wielkość prądu płynącego przez objętość badanego materiału wynosiła od $1 \cdot 10^{-12}$ do 10^{-4} A . Przeprowadzono także badanie prądów termicznie stymulowanych TSC [2 – 5]. Krzywe TSC dla czystego 1,4-cis-polibutadienu przedstawia rys. 3. W procesie chłodzenia na elektrodę złotą był podawany potencjał dodatni Au(+) o wartości 70V. Szybkość ogrzewania wynosiła $\beta = 0.08 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ od 20K do 324,8K. Na rys. 3. przedstawiającym widmo TSC widoczny jest intensywny sygnał prądowy przy temperaturze 170K odpowiadający temperaturze przejścia szklanego — T_g . W widmie TSC zaobserwować można sygnał prądowy odpowiadający temperaturze topnienia krystalitów — T_k ($T_k \sim 270\text{K}$).

Każda z badanych próbek wraz ze zmianą temperatury pomiaru zmieniała stan fizyczny. Poniżej temperatury krystalizacji (T_k) wzrastał udział fazy krystalicznej. W temperaturach poniżej T_k badane próbki polimerowe były w stanie amorficznym.

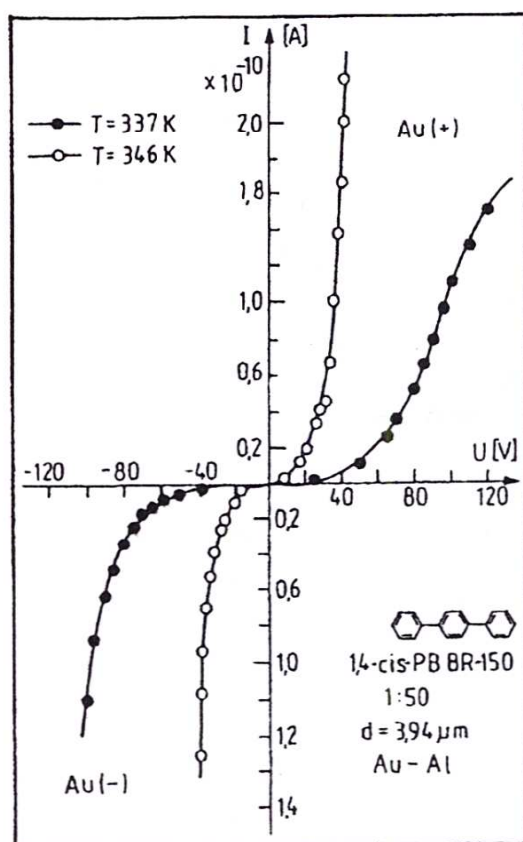


Rys. 3. Widmo TSC dla 1,4-cis-polibutadienu (96% formy cis i 4% formy trans)

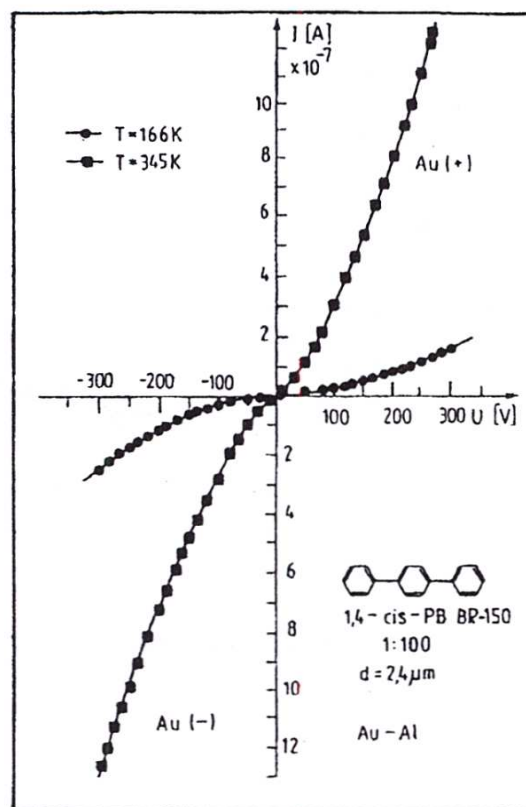
3. Rezultaty i dyskusja

Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników dotyczących przewodnictwa stałoprądowego można stwierdzić, że w transporcie ładunku przez obszar badanego materia-

lu biorą udział różne mechanizmy przewodnictwa. O mechanizmie przewodnictwa innym niż omowy przemawia kształt charakterystyk prądowo-napięciowych przedstawionych na rys. 4. Na rys. 4 uwidocznione są charakterystyki $I = f(U)$ dla p-trójfenyłu umieszczonego w formie domieszki o różnej koncentracji w matrycy 1,4-cis-polibutadienu. W celu określenia energii aktywacji procesu przewodnictwa wykreślono zależność we współrzędnych logarytmicznych $I = f(1/T)$ (gdzie I — wartość prądu płynącego przez próbkę, T — temperatura). Rys. 5 przedstawia zależność dla czystej matrycy polimerowej, natomiast rys. 6 przedstawia przykładową zależność $\ln I = f(1/T)$ dla matrycy polimerowej domieszkowanej p-trójfenylem. Na rys. 5 można wyróżnić trzy obszary o różnych stopniach nachylenia. Obszar „1”, dla którego wyznaczono energie aktywacji, odpowiada zakresowi temperatur przewodnictwa samoistnego dla półprzewodnika. Obszar „2” i „3” (rys. 5) dotyczy zależności temperaturowej przewodnictwa 1,4-cis-polibutadienu określonej przez ruchliwość nośników ładunku. W obszarach tych głównym mechanizmem rozpraszania nośników ładunku jest ich rozpraszanie na fononach, co z kolei powoduje zmniejszenie ruchliwości wraz ze wzrostem temperatury. Stopień nachylenia prostych $\ln I = f(1/T)$ w obszarach 2 i 3 jest zależny od stopnia rozpraszania nośników ładunku na fononach. Wartość energii aktywacji dla czystego 1,4-cis-polibutadienu zawierała się w granicach od 0,3 eV do 0,36 eV, natomiast dla matrycy domieszkowanej p-fenylami wartości energii aktywacji przedstawia tabela 1.

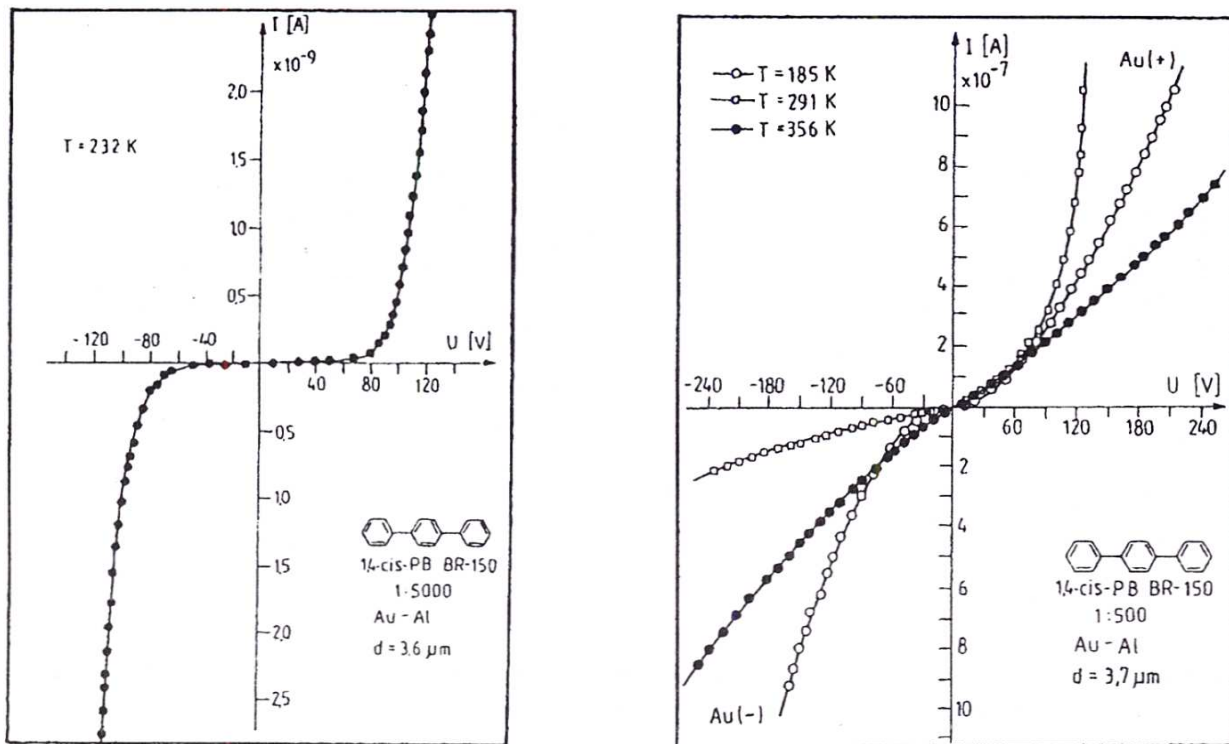


A

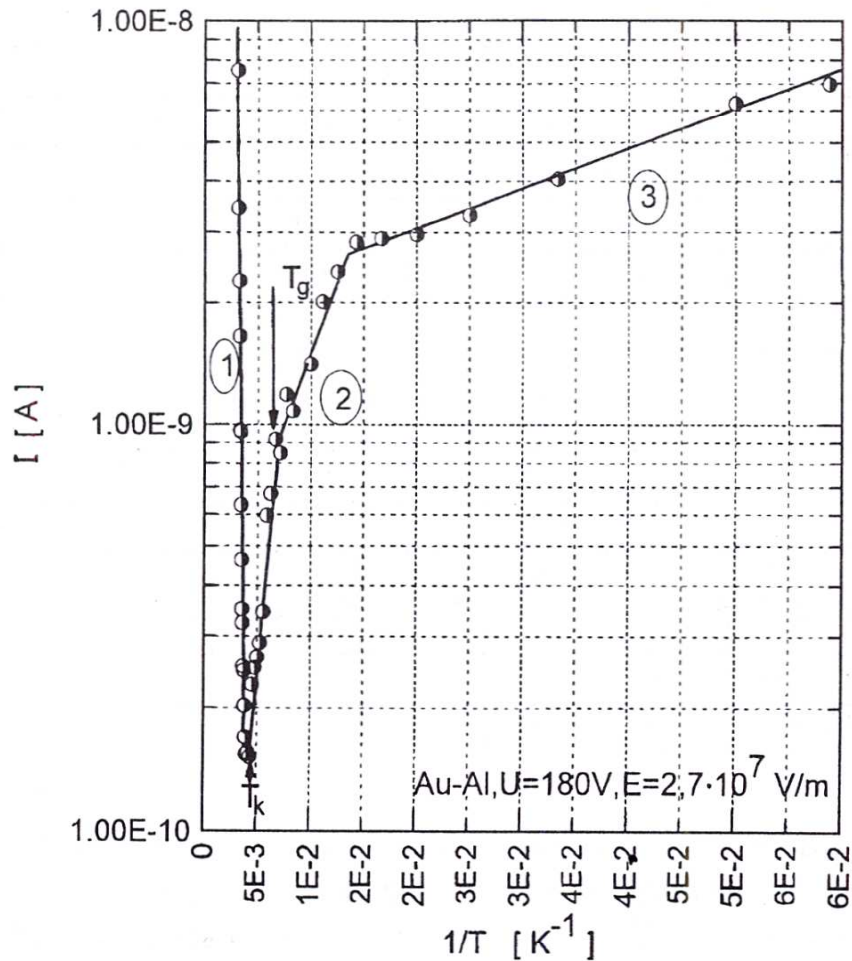


B

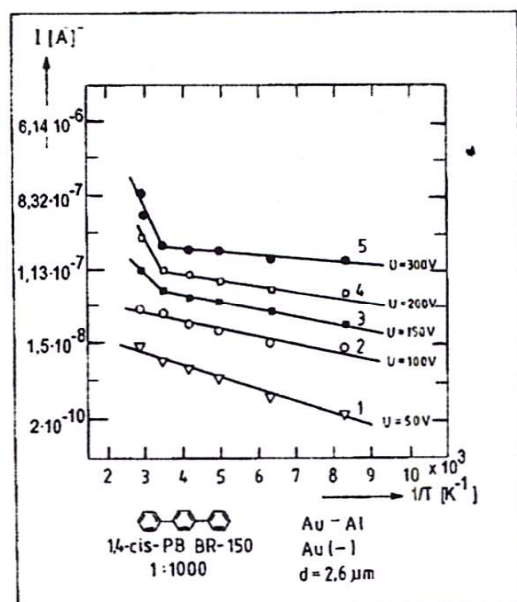
Rys. 4 A,B. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-trójfenylem. A) p-trójfenyl — 1,4-cis-polibutadien w stosunku 1:50; B) p-trójfenyl — 1,4-cis-polibutadien w stosunku 1:100.



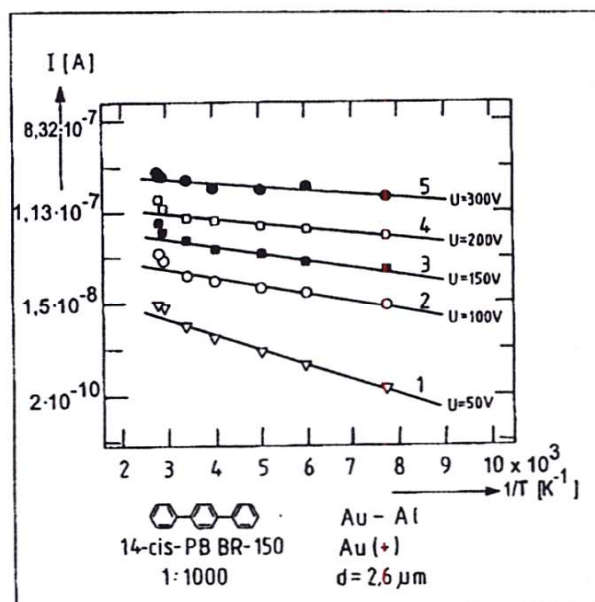
Rys. 4 C,D. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-trójfenylenem. C) p-trójfenylen — 1,4-cis-polibutadien w stosunku 1:5000; D) p-trójfenylen — 1,4-cis-polibutadien w stosunku 1:5000.



Rys. 5. Zależność $\log I = f(1/T)$ dla czystej matrycy polimerowej 1,4-cis-polibutadienu BR – 150.



A



B

Rys. 6. Zależność $\ln I = f(1/T)$ dla 1,4-cis-polibutadienu BR – 150 domieszkowanego p-trójfenylen w stosunku (1000:1). A) dla układu elektrod Au – Al przy Au (–); B) dla układu elektrod Au – Al przy Au (+).

Tabela 1. Wartości energii aktywacji dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-fenylami (1:500).

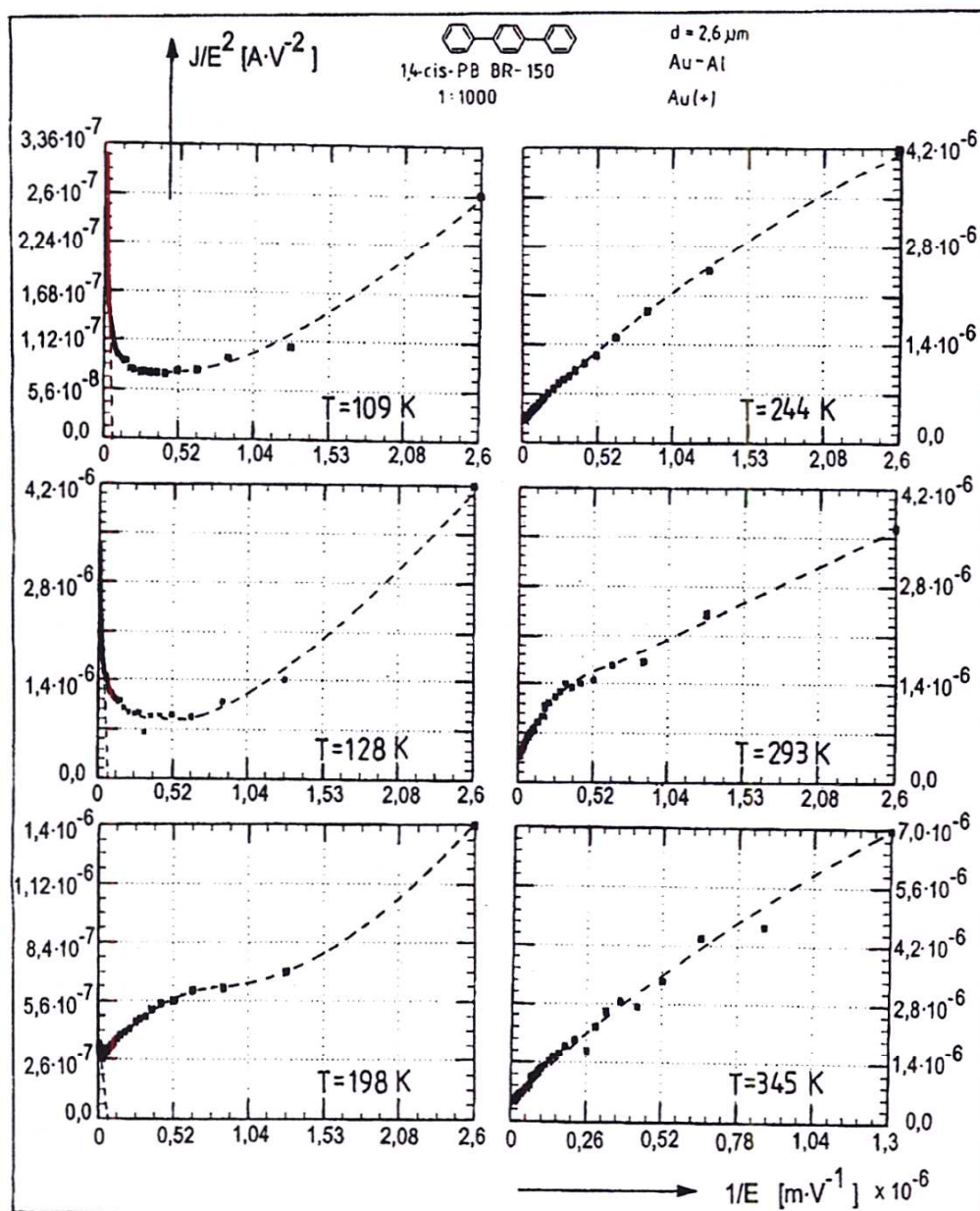
- 1) p-dwufenyl – 1,4-cis-PB, $d = 2,80 \mu\text{m}$;
- 2) p-trójfenyl – 1,4-cis-PB, $d = 2,30 \mu\text{m}$;
- 3) p-czterofenyl – 1,4-cis-PB, $d = 2,84 \mu\text{m}$;
- 4) p-pięciofenyl – 1,4-cis-PB, $d = 2,50 \mu\text{m}$;
- 5) p-sześciofenyl – 1,4-cis-PB, $d = 2,40 \mu\text{m}$.

U[V]	1) E_a [eV]		2) E_a [eV]		3) E_a [eV]		4) E_a [eV]		5) E_a [eV]	
	Au (+)	Au (–)	Au (+)	Au (–)	Au (+)	Au (–)	Au (+)	Au (–)	Au (+)	Au (–)
10	—	—	0.032	—	—	—	0.165	—	0.180	0.180
20	0.10	—	0.033	—	0.098	0.249	0.277	0.277	0.140	0.135
30	0.15	0.76	0.028	—	0.126	0.236	0.161	0.345	0.130	0.078
40	0.36	0.86	0.020	—	0.151	0.225	0.107	0.021	0.086	0.062
50	0.53	1.11	0.033	0.053	0.246	0.193	0.064	0.055	0.082	0.058
60	0.56	1.14	0.029	0.026	0.274	0.181	0.051	0.080	0.072	0.056
70	0.58	1.09	0.010	0.244	0.216	0.164	0.047	0.014	0.062	0.052
80	0.58	1.10	0.031	0.012	0.184	0.138	0.041	0.013	0.053	0.048
90	0.56	1.07	0.056	0.015	0.142	0.107	0.040	0.135	0.046	0.042
100	0.55	0.98	0.116	0.024	0.143	0.081	0.027	0.133	0.052	0.037
110	0.57	0.94	0.205	0.019	0.126	0.051	0.027	0.111	0.038	0.035
120	0.55	0.94	0.305	0.266	0.112	0.031	0.037	0.112	—	—

W celu wyjaśnienia mechanizmów odpowiedzialnych za sposób wprowadzania nośników ładunku z elektrod w obszar badanego materiału sporządzono wykresy Fowlera-Nordheima $J \cdot E^{-2} = f(E^{-1})$ (rys. 7), gdzie E jest natężeniem pola elektrycznego w $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ a J — gęstością prądu elektrycznego w $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ($J = I \cdot s^{-1}$, I — natężenie prądu elektrycznego wyrażone w amperach, a S — powierzchnia elektrod określona w m^2).

Natężenie pola elektrycznego $E = U \cdot d^{-1}$, gdzie U — wartość napięcia w woltach, a D — grubość badanej próbki w metrach [5,6,7].

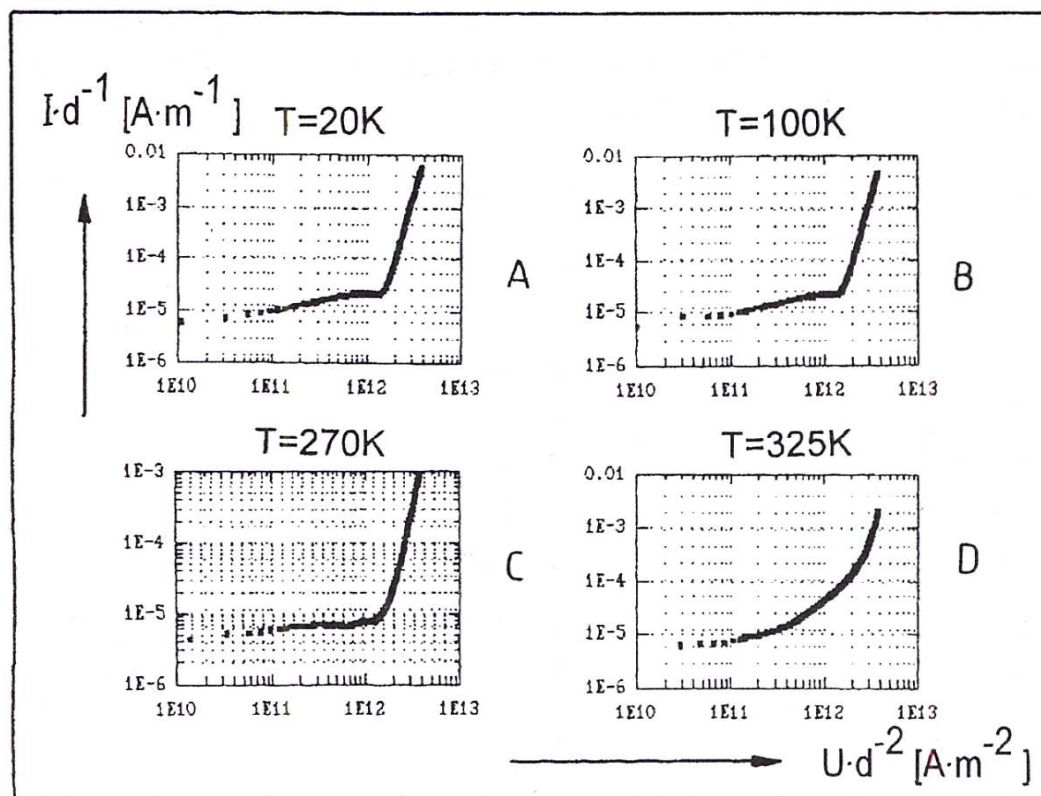
Wprowadzenie ładunku w obszar dielektryka (polimeru) może zachodzić wskutek emisji termicznej lub polowej. W celu odróżnienia tych procesów analizuje się kształt i nachylenie krzywej Fowlera-Nordheima — rys. 7. Dodatnie nachylenie wskazuje na emisję termiczną a ujemne na emisję polową. Sposób generacji nośników ładunku oraz wydajność tego procesu ma wpływ na transport ładunku przez objętość materiału. Rys. 7 przedstawia zależność Fowlera-Nordheima dla matrycy polimerowej domieszkowanej p-trójfenylenem w stosunku 1000:1.



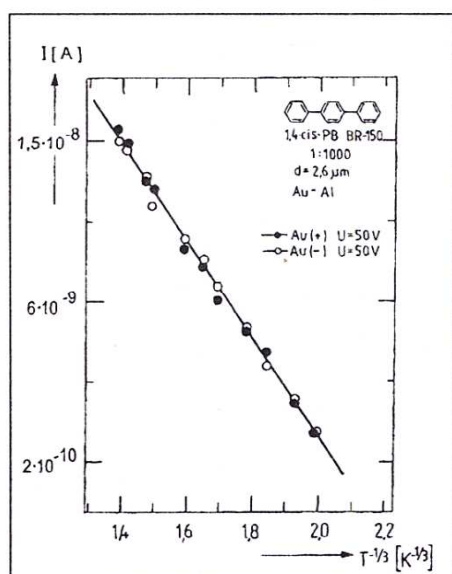
Rys. 7. Zależności Fowlera-Nordheima dla 1,4-cis-polibutadienu BR – 150 domieszkowanego p-trójfenylenem (1000:1); Au (+), $d = 2,6 \mu\text{m}$.

Za wpływem efektu elektrodowego w sposobie wprowadzania ładunku w obszar badanych materiałów przemawia efekt Schottky'ego (wstrzykiwanie nośników ładunku z elektrod) [8,9]. Prostoliniowe części charakterystyk $\log(I \cdot d^{-1}) = f(\log(U \cdot d^{-2}))$ potwierdzają występowanie tego zjawiska — rys. 8. Transport ładunku przez objętość ma-

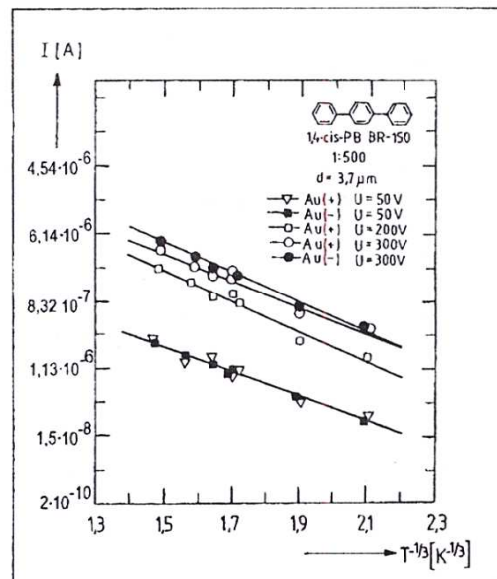
teriału amorficznego, semikrystalicznego jak i polikrystalicznego (taki stan materiałów badano) zachodzi poprzez przeskoiki między stanami zlokalizowanymi w obszarze przerwy wzbronionej [10,11,12]. Wykreślenie zależności $\ln I = f(T^{-1/3})$ — rys. 9 potwierdza, że dominującą rolę w transporcie nosników ładunku odgrywa hopping dwuwymiarowy.



Rys. 8. Zależności $I \cdot d^{-1} = f(U \cdot d^{-2})$ we współrzędnych logarytmicznych (zjawisko Schottky'ego), sporządzone dla różnych temperatur dla czystego 1,4-cis-polibutadienu BR – 150.



A



B

Rys. 9. Zależność $\ln I = f(T^{-1/3})$ dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego p-trójfenylem.

A) 1,4-cis-polibutadien – p-trójfenyl (1000:1)

B) 1,4-cis-polibutadien – p-trójfenyl (500:1)

3. Wnioski

- wprowadzenie ładunku w obszar polimeru domieszkowanego p-fenylami odbywa się drogą termoemisji i emisji polowej w zależności od temperatury i wartości pól elektrycznych prowadzonego eksperymentu,
- na kontakcie metal – polimer istnieje zjawisko Schottky’ego,
- transport nośników ładunku odbywa się poprzez przeskoki między stanami zlokalizowanymi w obszarze przerwy wzbronionej — hopping dwuwymiarowy i trójwymiarowy,
- stan fazowy badanego materiału ma decydujący wpływ na własności elektryczne,
- wprowadzenie w obszar matrycy polimerowej domieszki w postaci p-trójfenyłu zmienia wartość energii aktywacji.

5. Literatura

- [1] J. Świątek, S. Tkaczyk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 228, 195 – 200 (1993)
- [2] R.H. Bube, „Photoconductivity of Solids” Wiley and Sons, New York, 1960
- [3] L.I. Grossweiner, *J. Appl. Phys.*, 24, 1306 (1953)
- [4] A. Halperin, A.A. Broner, *Phys. Rev.*, 117, 480 (1960)
- [5] R.M. Hill, *Thin Solid Films*, 1, 39 (1967)
- [6] A.J. Campbell, D.D. Bradley, D.G. Lidzey, *J. Appl. Phys.*, 82, (12), (1997)
- [7] J. Turło, praca doktorska, UMK Toruń, (1974)
- [8] P.N. Murgatroyd, *Thin Solid Films*, 17, 335 (1973)
- [9] J. Świątek, D.C. Larson, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, 46 (2), 101 (1979)
- [10] R.H. Hill, *Phil. Mag.*, 25, 130 (1972)
- [11] N.F. Mott, *Phil. Mag.*, 19, 835 (1969)
- [12] S.W. Tkaczyk, *Electron Techn.*, 29, 2 (1996)