

K3

Stanisław W. TKACZYK

*Katedra Fizyki Materiałów Organicznych, Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza,
42-200 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15*

Wpływ struktury krystalicznej p-sześćiofenylu na transport nośników ładunku

Streszczenie

W prezentowanej pracy przedstawiono rezultaty badań przewodnictwa stałoprądowego cienkich warstw polikrystalicznych p-sześćiofenylu. Badania dotyczyły wpływu struktury krystalicznej na transport nośników ładunku w zależności od takich parametrów jak: temperatura, grubość warstw, natężenie stosowanych pól elektrycznych i polaryzacji elektrod. O wielkości ładunku przepływającego przez objętość cienkich warstw świadczy mierzona wartość prądu. Dokonano także pomiaru ruchliwości dryftowej ładunku, określono jego rodzaj oraz przeprowadzono symulacje dynamiki molekularnej. W symulacjach uwzględniono udział fazy krystalicznej, amorficznej, a także fazy przejściowej na granicy krystalit – faza amorficzna. Uzyskane wyniki porównano z danymi eksperymentalnymi. Określono także wartość energii aktywacji przewodnictwa stałoprądowego, która zawierała się w granicach od 0,008 eV do 1,0 eV. Badano warstwy o grubościach od 0,2 μm do 2,5 μm z zastosowaniem natężeń pól elektrycznych od 0 do $2 \cdot 10^7 \text{V/m}$ i temperatur od 15 K do 325 K.

Wstęp

Cienkie warstwy polikrystaliczne posiadają dużą ilość defektów strukturalnych, co wpływa na ich własności elektryczne (transport ładunku). Zmieniając koncentrację defektów, czyli stopień krystaliczności cienkich warstw, można uzyskać materiały o nowych własnościach fizycznych. W materiałach o małym porządku w obszarze przerwy wzbronionej istnieje duża ilość lokalnych poziomów energetycznych zarówno akceptorowych, jak i donorowych. Dlatego też diagramy energetyczne silnie skompensowanych przewodników organicznych o strukturze krystalicznej, polikrystalicznej i amorficznej są bardzo podobne. Materiały o strukturze polikrystalicznej są dogodnymi obiektami badań przewodnictwa hoppingowego w szerokim zakresie temperatur i natężeń pól elektrycznych. Odstępstwa od klasycznego transportu nośników ładunku aktywowanych termicznie w materiałach o małym porządku dały podstawę do opracowania modelu hoppingu o zmiennym zasięgu [1, 2]. O tym, czy mamy do

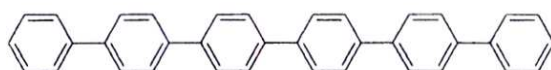
czynienia z hoppingiem dwu- lub trójwymiarowym decydują różne własności fizyczne materiału:

- a) niejednorodności strukturalne w objętości cienkiej warstwy (krystalicyzacja, faza przejściowa między krystalitem a amorficznym tłem, obszary amorficzne),
- b) wymiarowość układu (grubość próbki),
- c) rozkład gęstości stanów pałapkowych i jego zmiana w funkcji temperatury,
- d) występowanie procesów wielofotonowych,
- e) oddziaływanie kulombowskie w trakcie transportu ładunku.

Dla dużych pól elektrycznych ($>10^7$ V/m) lub w przypadku, gdy układ elektroda – badany materiał nie jest idealnym kontaktem wstrzykującym, prąd płynący przez badany materiał jest kontrolowany przez zjawiska objętościowe oraz kontakt elektrod z materiałem organicznym.

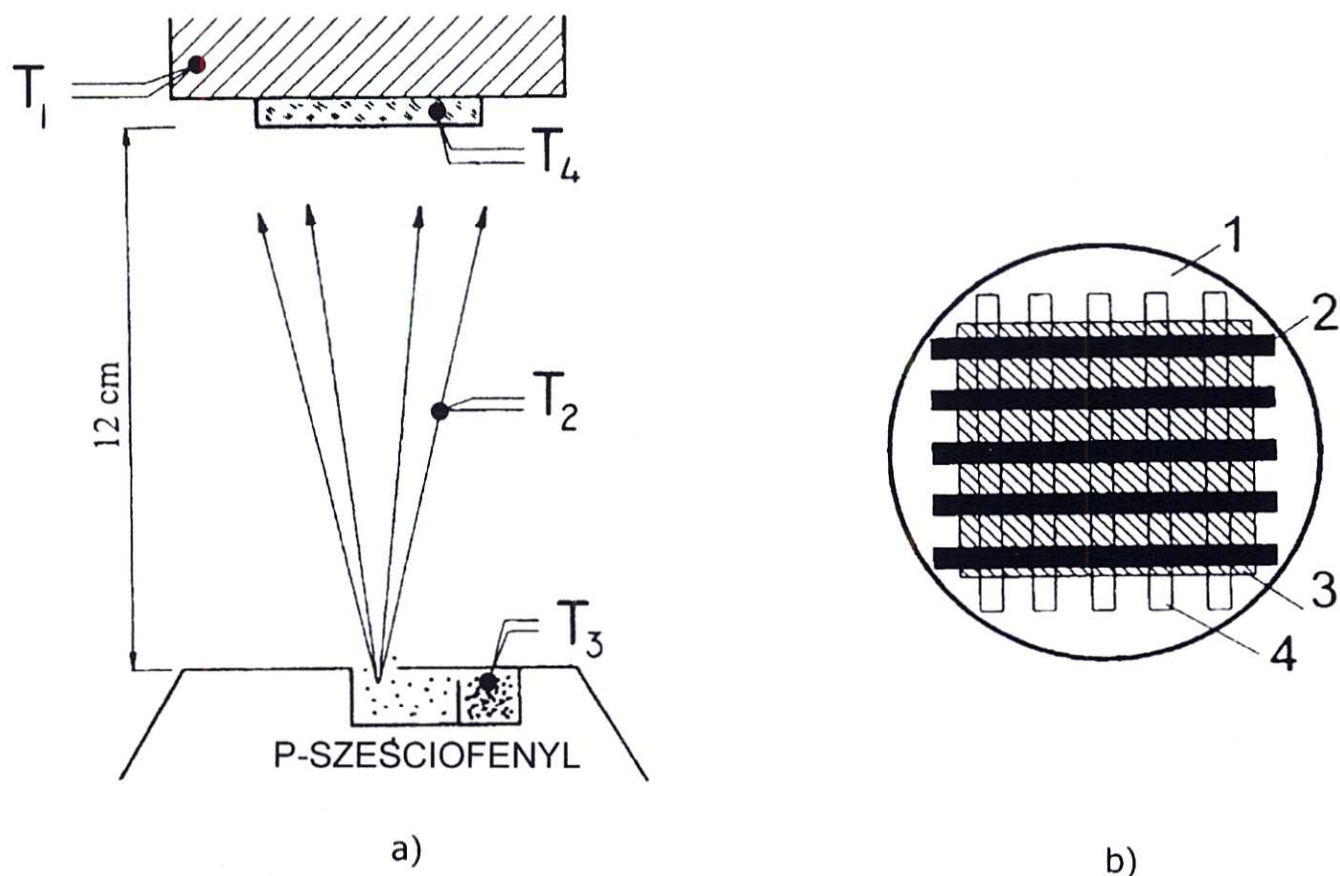
Część doświadczalna

Z uwagi na duże potencjalne możliwości aplikacyjne przy produkcji diod elektroluminescencyjnych i płaskich wyświetlaczy informacji [3, 4] badanym materiałem był p-sześćiofenyl firmy Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. scyntylacyjnie czysty, o wzorze strukturalnym $C_{36}H_{26}$ i masie cząsteczkowej 458,6194. Cząsteczka zbudowana jest z sześciu płaskich pierścieni benzenowych ułożonych wzdłuż prostej (rys. 1).



Rys. 1. Wzór chemiczny cząsteczki p-sześćiofenylu ($C_{36}H_{26}$)

Odległość C-C między pierścieniami benzenowymi wynosi $1,48 \cdot 10^{-10}$ m, natomiast odległość C-C w pierścieniach $1,42 \cdot 10^{-10}$ m. Cienkie polikrystaliczne warstwy p-sześćiofenylu otrzymywano w drodze sublimacji próżniowej. Proces ten schematycznie przedstawiono na rys. 2. Podłożem, na które nakładano p-sześćiofenyl było szkło BK-7, złoto lub aluminium. Podczas procesu sublimacji próżniowej kontrolowano takie parametry jak: 1) szybkość wzrostu warstw, 2) temperatura procesu sublimacji, 3) wartość ciśnienia w komorze sublimacyjnej. Wielkość „ziaren” krystalicznych w otrzymanych warstwach zależała od warunków procesu sublimacji. W celu stwierdzenia charakteru przewodnictwa elektrycznego i jego wielkości mierzono natężenie prądu płynącego przez objętość badanej warstwy. Pomiary prowadzono w przedziale temperatur od 15 K do 325 K.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie uzyskiwania próbek p-sześćciofenylu do badań przewodnictwa stałoprądowego

a) Układ do nakładania sublimacyjnego p-sześćciofenylu

T_1 – termopara mierząca temperaturę stolika

T_2 – termopara mierząca temperaturę w komorze próżniowej

T_3 – termopara mierząca temperaturę sublimatora

T_4 – termopara mierząca temperaturę podłoża

($T_1 - T_4$) – termopary miedź – konstantan

b) Widok układu elektrod i cienkiej warstwy p-sześćciofenylu na podłożu ze szkła BK-7

1) podłoże ze szkła BK-7

2) górna elektroda (aluminium)

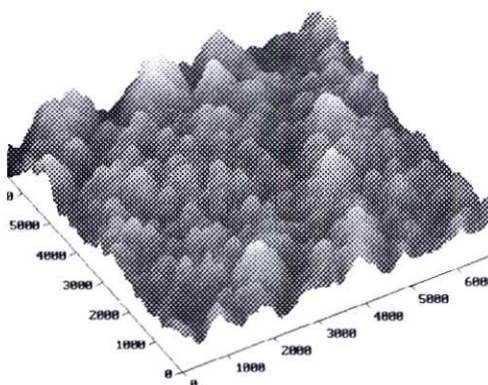
3) warstwa p-sześćciofenylu

4) elektroda dolna (złoto)

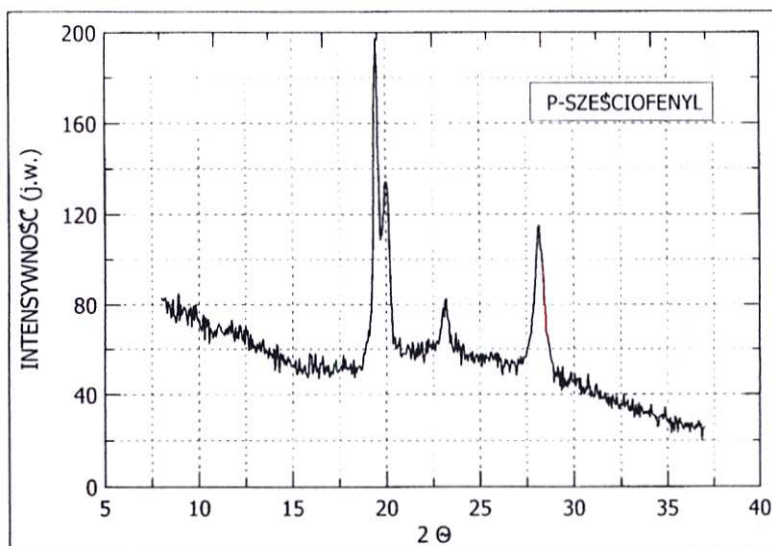
Aparaturę do badań przewodnictwa stałoprądowego przedstawiono w pracy [5]

Rezultaty badań i dyskusja

Topografię warstwy p-sześćciofenylu badano stosując mikroskop sił atomowych (AFM) firmy SMENA produkcji rosyjskiej, wyposażonej w „tip” skanujący wykonany z Si_3N_4 o średnicy ostrza 50 nm – rys. 3. Krystaliczność cienkich warstw badano przy zastosowaniu dyfraktometru polikrystalicznego SEIFERT 3003 T-T produkcji niemieckiej, wyposażonego w anodę miedzianą ($K_\alpha\text{Cu} = 0,154 \text{ nm}$) – rys. 4 [6]. Parametry pracy dyfraktometru: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$, $\text{krok} = 0,2^\circ$ o czasie zliczania 5 s. Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników badań przewodnictwa stałoprądowego w cienkich polikrystalicznych warstwach p-sześćciofenylu stwierdzono, że w transporcie ładunku elektrycznego biorą udział różne mechanizmy.

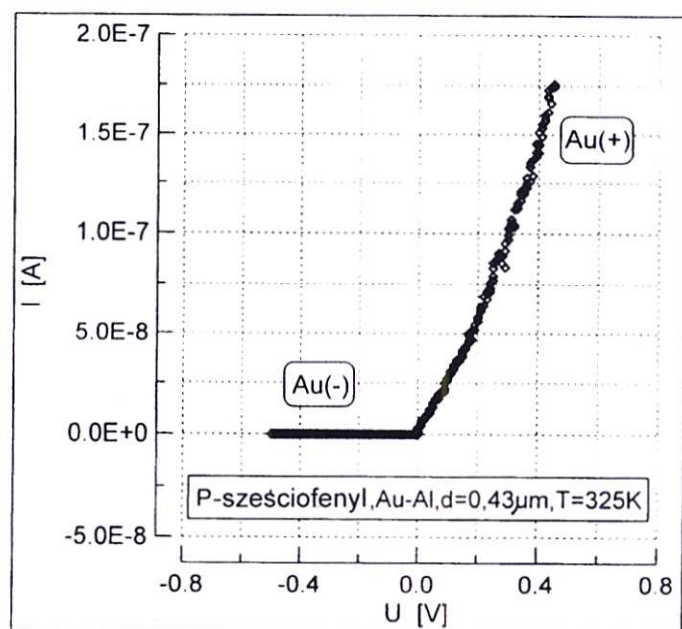


Rys. 3. Topografia warstwy p-sześciofenyłu uzyskana przy użyciu mikroskopu AFM (mikroskop sił atomowych)

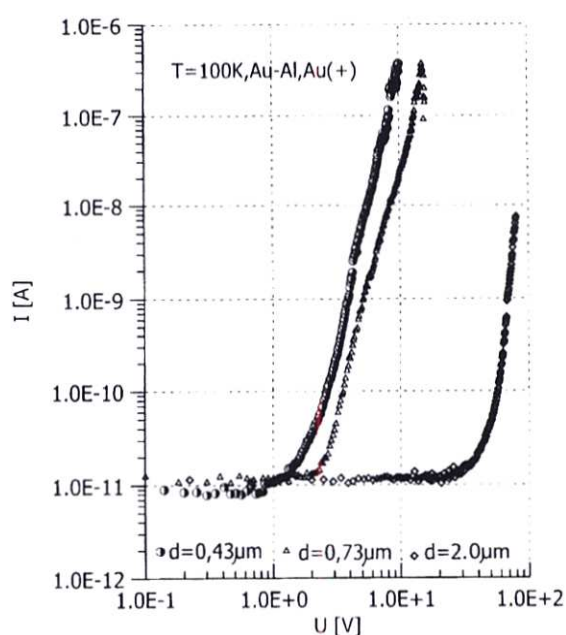


Rys. 4. Rentgenogram warstwy z rys. 3 dla p-sześciofenyłu dla zakresu niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego

O przewodnictwie innym niż omowe możemy mówić analizując kształt charakterystyk $I = f(U)$ przy różnych polaryzacjach elektrod pokazanych na rys. 5.



a)



b)

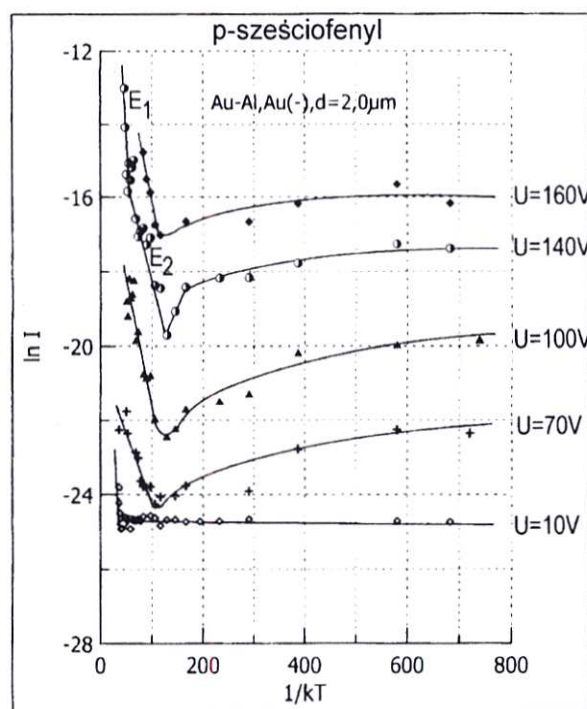
Rys. 5. Zależność prądowo-napięciowa dla polikrystalicznych warstw p-sześciofenyłu zaopatrzonych w elektrody Au - Al

a) dla warstwy p-sześciofenyłu o grubości $d = 0,43 \mu\text{m}$ w temperaturze 325 K

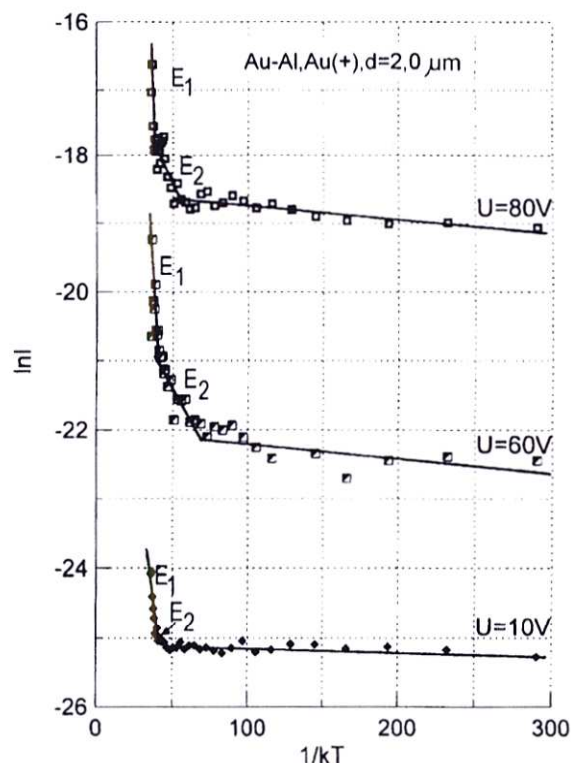
b) dla warstwy p-sześciofenyłu o różnych grubościach w temperaturze 100 K

Jak widać z rys. 5a, charakterystyka prądowo-napięciowa jest taka, jak dla diody półprzewodnikowej. Gdy na elektrodzie złotej jest przyłożony potencjał dodatni, wówczas badany układ przewodzi prąd elektryczny, natomiast gdy na

złotej elektrodzie jest potencjał ujemny, wówczas „dioda” nie przewodzi prądu elektrycznego. To zjawisko obserwowane jest dla dużego zakresu temperatur (15 K – 325 K) i dla różnych grubości warstw. Rysunek 5b przedstawia natomiast zależność $I = f(U)$ we współrzędnych logarytmicznych dla warstw p-sześćiofenylu o różnej grubości. Widać tutaj, że mimo zmian grubości od 0,43 μm do 2,0 μm kształt charakterystyk prądowo-napięciowych jest zachowany. Dla natężeń pól elektrycznych wyższych od $1 \cdot 10^7$ V/m w warstwach p-sześćiofenylu zaopatrzonych w elektrody Au – Al, przy potencjale Au(+) prąd płynący przez objętość materiału zaczyna gwałtownie rosnąć. Dla wysokich pól elektrycznych zachodzi proces „wstrzykiwania” ładunku z elektrod w drodze emisji polowej. Z zależności $\ln I = f(1/kT)$ (gdzie: k – stała Boltzmanna, T – temperatura w Kelvinach, I – natężenie prądu) wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa stałoprądowego. Z charakterystyk $\ln I = f(1/kT)$ można wyodrębnić obszary o różnym stopniu nachylenia. Wielkość nachylenia prostych jest miarą energii aktywacji przewodnictwa. Obszar prawie równoległy do osi $1/kT$ (rys.6) odpowiada energii przewodnictwa hoppingowego (hopping bezaktywacyjny). W zakresie tych temperatur ładunek elektryczny jest transportowany poprzez liczne stany pułapkowe związane z obszarem przejściowym (interfejs) między krystalitami a fazą amorficzną p-sześćiofenylu [8, 11].



a)



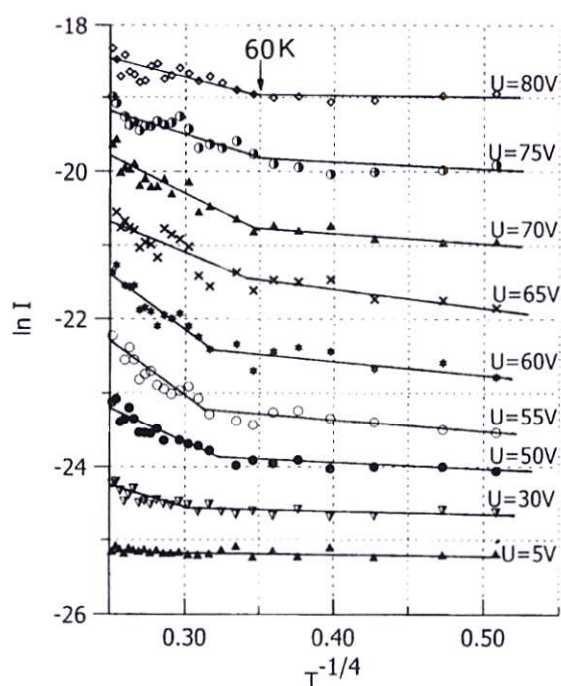
b)

Rys. 6. Przykładowe zależności $\ln I = f(1/kT)$ dla p-sześćiofenylu przy różnych napięciach polarizujących próbkę o grubości $d = 2 \mu\text{m}$; a) Au(-), b) Au(+)

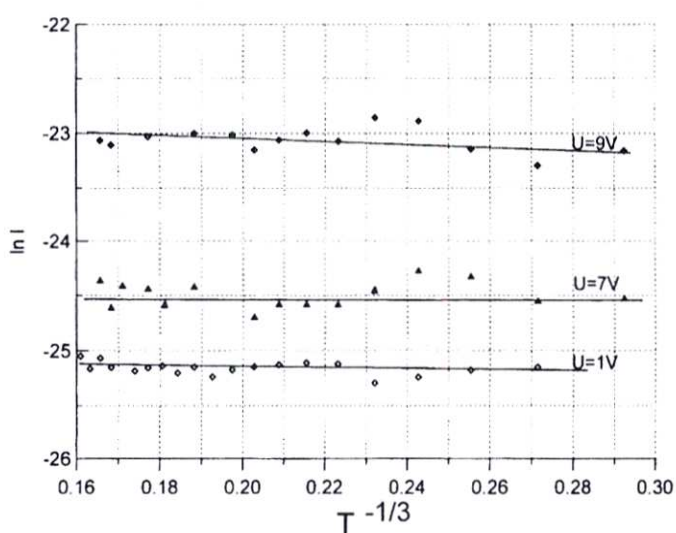
Obszarowi E_2 odpowiadają energie od kT do 0,09 eV [11], które świadczą o „hoppingu” aktywowanym termicznie. Obszar E_1 jest związany z przewodnictwem samoistnym p-sześćiofenylu, dla którego wyznaczone wartości energii

aktywacji wynoszą od 0,25 eV do 0,98 eV. Transport ładunku w zakresie niskich temperatur odbywa się w drodze przeskoków między stanami zlokalizowanymi w przerwie wzbronionej. Za to zjawisko odpowiedzialna jest faza przejściowa między krystalitami a amorficznym tłem. Za udziałem mechanizmu hoppingowego w transporcie ładunku przemawiają prostoliniowe części charakterystyk $\ln I = f(T^{-1/4})$, $\ln I = f(T^{-1/3})$ przedstawionych na rysunku 7 i 8. Jak widać z tych zależności (rys. 7), dla warstw o grubościach około 2 μm i większych mamy do czynienia z bezaktywacyjnym hoppingiem trójwymiarowym (obszar niskich temperatur i małych napięć) oraz z procesem aktywowanym termicznie ($T > 60\text{ K}$). Hopping trójwymiarowy przeważa w cienkich warstwach p-sześciiofenylu (rys. 8), gdzie dla małych napięć polaryzujących badane warstwy jego udział jest zdecydowanie większy. Przy wyższych napięciach zaczynają dominować zjawiska kontaktowe (metal – p-sześciiofenyl).

Przeprowadzono także pomiar ruchliwości dryftowej nośników ładunku większościowego (dziur) w warstwach p-sześciiofenylu. Ruchliwość „ μ ” ładunku wyznaczono stosując metodę „czasu przelotu” (TOF). W eksperymencie zastosowano laser impulsowy o czasie impulsu 1 ns i długości fali $\lambda = 337\text{ nm}$. Wyznaczono ruchliwość dziur w temperaturze $T_1 = 4,2\text{ K}$ i $T_2 = 297\text{ K}$. Wartość „ μ ” dla obu temperatur jest prawie taka sama i wynosi około $9,7 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{Vs}$, co jest zgodne z danymi spotykanymi w literaturze [4]. Wprowadzenie nośników ładunku z elektrod – dziur z elektrody złotej (praca wyjścia dla Au = 5,2 eV, a dla Al. = 4,3 eV [12]) w obszar badanego materiału odbywa się z udziałem emisji polowej i termoemisji.

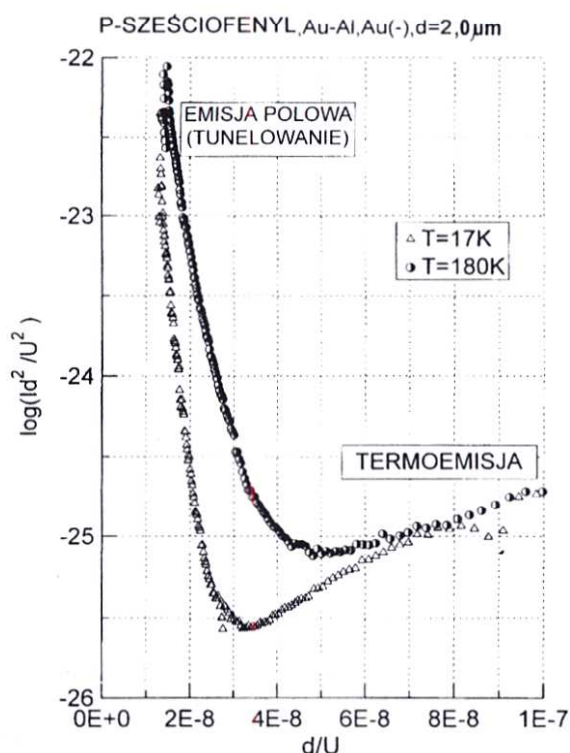


Rys. 7. Zależność logarytmu prądu od $T^{-1/4}$ dla warstwy p-sześciiofenylu o grubości $d = 2,0\text{ }\mu\text{m}$ i układzie elektrod Au-Al; Au(-) przy różnych napięciach polaryzujących próbkę

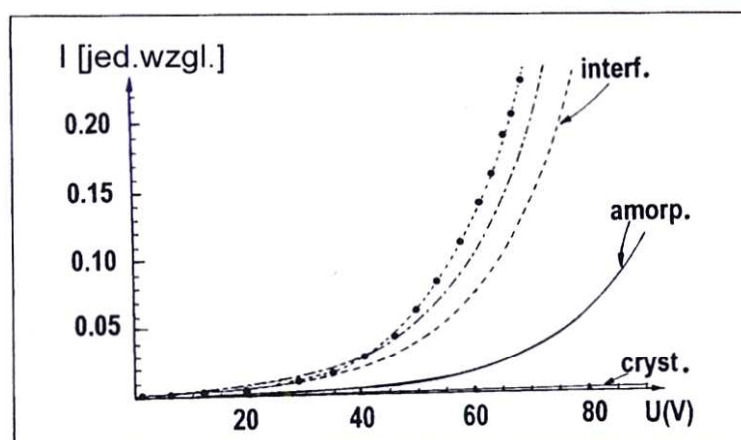


Rys. 8. Zależność logarytmu prądu od $T^{-1/3}$ dla warstwy p-sześciiofenylu o grubości $d = 0,73\text{ }\mu\text{m}$ i układzie elektrod Au-Al; Au(-) przy różnych napięciach polaryzujących próbkę

Rys. 9 pokazuje, że dla wysokich natężeń pól elektrycznych dominującym zjawiskiem jest „wstrzykiwanie” nośników ładunku z elektrod do obszaru p-sześćciofenylu w drodze emisji polowej (tunelowanie). Dla małych pól elektrycznych uwidacznia się wpływ zjawiska termoemisji (nośniki ładunku są aktywowane termicznie w objętości badanego materiału). Zależność przedstawiona na rys. 9 nosi nazwę zależności Fowlera-Nordheima. Na podstawie symulacji dynamiki molekularnej oraz korzystając z danych z badań mikroskopii tunelowej (TEM) i badań rentgenowskich stwierdzono, że o przewodnictwie elektrycznym p-sześćciofenylu decyduje faza pośrednia między obszarem krystalicznym i tłem amorficznym. Szacuje się, że w objętości warstwy p-sześćciofenylu występuje 79% fazy amorficznej, około 16% fazy krystalicznej i około 5% fazy przejściowej (interfejs).



Rys. 9. Zależność Fowlera-Nordheima dla p-sześćciofenylu o grubości $d = 2,0 \mu\text{m}$ przy układzie elektrod Au-Al; Au(-) dla dwóch temperatur ($T = 17 \text{ K}$ i $T = 180 \text{ K}$)



Rys. 10. Symulowana zależność $I = f(U)$ z uwzględnieniem wpływu poszczególnych faz p-sześćciofenylu na transport ładunku przez jego objętość (punkty to dane eksperymentalne) [10] cryst. – udział fazy krystalicznej
amorp. – udział fazy amorficznej
interf. – udział fazy przejściowej (interfejs)

Udział poszczególnych faz p-sześćciofenylu w transporcie ładunku przez objętość p-sześćciofenylu ilustruje rys. 10. Z rysunku tego widać, że najmniejszy wpływ na transport ładunku, a co za tym idzie i na wartość prądu, ma faza krystaliczna, a największy – faza przejściowa występująca między obszarami krystalicznymi i tłem amorficznym.

Wnioski

- charakterystyki prądowo-napięciowe są asymetryczne, co świadczy o innym niż omowym charakterze przewodnictwa; dla dodatniej polaryzacji elektrody złotej występuje kierunek przewodzenia,
- wprowadzanie nośników ładunku w obszar p-sześćciofenylu odbywa się z udziałem emisji polowej (tunelowanie) dla pól elektrycznych powyżej 10^7 V/m,
- transport nośników ładunku między stanami zlokalizowanymi w przerwie wzbronionej (model pasmowy przewodnictwa) zachodzi z udziałem „hoppingu” dwu- i trójwymiarowego,
- faza przejściowa (interfejs) między krystalitami a tłem amorficznym decyduje o wielkości prądu płynącego przez objętość p-sześćciofenylu,
- wielkość ruchliwości dryftowej dziur „ μ ” w p-sześćciofenylu jest rzędu $9,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Literatura

1. Mott, N.F. *Phyl. Mag.* **24**, 911 – 934 (1971).
2. Vogele, V., Kalbitzer, S., Boringen, K. *Phyl. Mag.* **13**, 52 (1985).
3. Tanake, S., Morozuni, S. *Displays* **22**, 41 (2001).
4. Yanagi, H., Okomoto, S., Mikami, T. *Synthetic Metals* **91**, 91 (1997).
5. Tkaczyk, S.W. *Electron. Tech.* **29**, 2/3, 232 – 235 (1996).
6. Gundlach, D.J., Lin, Y.Y., Jackson, T.N. i Schlom, D.G. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 26 (1997).
7. Althouel, L., Resel, R., Koch, N., Meghdadi, F., Froyer, G. i Leising, G. *Synthetic Metals* **101**, 627 – 628 (1999).
8. Tkaczyk, S.,W., Kityk, I.V. i Schiffer, R. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 563 – 569 (2002).
9. Koch, N., Kahn, A., Ghijsen, J., Pireaux, J.J., Schwartz, J., Elschner, A. *Appl. Phys. Lett.* **82**, No 1, 70 – 72 (2003).
10. Tkaczyk, S.,W., Kityk, I.V., Ebothe, J., Viennois, R. *J. Phys.:Condens Matter* **16**, 2231 – 2244 (2004).
11. Tkaczyk, S., Świątek, J. *Macromolecular Symposia* **212**, 349 – 356 (2004).
12. Parker, I.D. *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 – 1666 (1994).