

S.W. TKACZYK^a, J. ŚWIĄTEK^a i A.H. KASSIBA^b

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

^b *Laboratoire de Physique de l'Etat Condense, UMR-CNRS-6087-Faculte des Sciences, Universite du Maine
72085 Le Mans Cedex 09*

Własności elektryczne cienkich warstw 1,4-cis-polibutadienu: SiC

Streszczenie

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań przewodnictwa stałoprądowego cienkich warstw 1,4-cis-polibutadienu z domieszką 5% wagowych węgliku krzemu. Węglik krzemu miał postać nanokrystaliczną o wielkości ziaren rzędu 20 nm. Celem badań było poznanie własności elektrycznych i mechanizmów przewodnictwa stałoprądowego w zależności od grubości warstwy, temperatury i wartości natężenia pola elektrycznego. Badano warstwy od 1 do 12 μm zarówno dla czystego polimeru, jak i domieszkowanego nanokrystalicznym SiC. Prąd płynący przez objętość materiału wynosił od $1 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ przy zastosowaniu pól elektrycznych od 0 do $3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ i temperatur warstwy od 15 K do 325 K. Zaobserwowano, że o wartości prądu płynącego przez objętość badanego materiału decyduje stan fazowy polimeru oraz obecność węgliku krzemu w jego objętości. O transporcie ładunku przez objętość warstwy decyduje zjawisko Poole'a-Frenkela oraz hopping. Określone energie aktywacji zawierały się w granicach od kT do 0,36 eV.

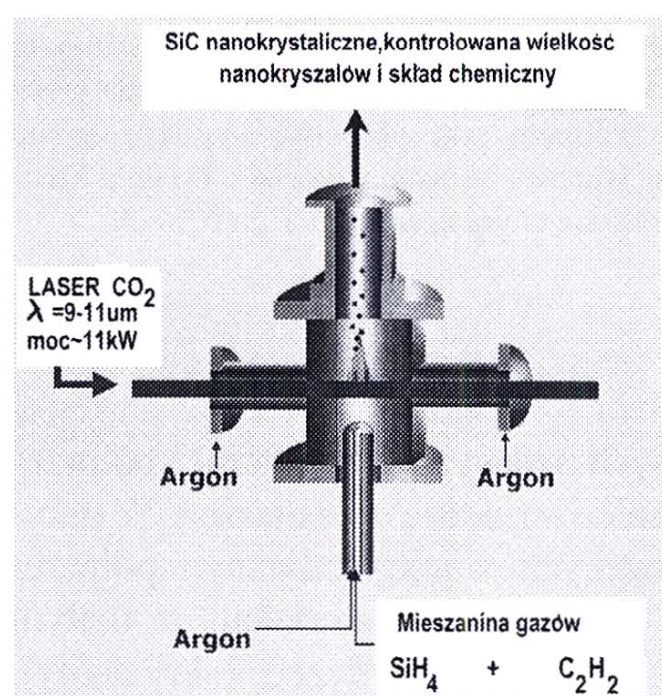
Wstęp

Własności fizyczne polimerów organicznych będących izolatorami i półprzewodnikami są określone przez ich powierzchnię i strukturę wewnętrzną. W przypadku materiałów polimerowych domieszkowanych nanokrystalicznym półprzewodzącym węglikiem krzemu mamy do czynienia z materiałem o małym stopniu uporządkowania bądź jego braku (obszary amorficzne i krystality). Mówimy tu o porządku bliskiego jak i dalekiego zasięgu. O własnościach elektrycznych, a tym samym o zastosowaniu, decydować będą kształty charakterystyk prądowo-napięciowych. Decydujący wpływ na to ma rozkład energetyczny pułapek i ich koncentracje w objętości badanego materiału. W polimerach zamiast dobrze zdefiniowanej przerwy energetycznej mamy obszar wypełniony stanami pułapkowymi o różnej energii. Diagramy energetyczne silnie skompensowanych półprzewodników krystalicznych i materiałów polimerowych są bar-

dzo podobne. Materiały polimerowe i drobnokrystaliczne są wygodnym obiektem badań przewodnictwa z udziałem hoppingu w szerokim zakresie temperatur i dużym przedziale natężeń pól elektrycznych.

Część doświadczalna

Przedmiotem badań był czysty 1,4-cis-polibutadien o zawartości 96% formy „cis” i 4% formy „trans”. Polimer ten pełnił rolę matrycy, w której umieszczono nanokrystaliczny węglik krzemu. Badano wpływ SiC na własności elektryczne warstwy polimerowej z SiC [1-3]. 1,4-cis-polibutadien BR-150 „Ubepol” był produktem firmy Tokyo Kasei Kogyo Co Ltd. o bardzo dużej czystości. Dokładne dane tego materiału są zamieszczone w pracy [4, 5]. Węglik krzemu o dużej monodispersyjności otrzymano w sposób przedstawiony na rys. 1. Nanokryształy SiC otrzymano za pomocą odpowiedniego urządzenia (rys. 1) stosując metodę pirolityczną. Materiałem wyjściowym, który uległ syntezie w wiązce laserowej, była mieszanina gazowego SiH_4 i C_2H_2 . W wyniku oddziaływania światła laserowego (w zakresie podczerwieni) następowała dysocjacja mieszaniny gazów i powstawanie nanokrystalicznego SiC. Wielkość nanokrysztalitów jest zależna od warunków syntezy (temperatury, ciśnienia, szybkości przepływu gazów oraz ich składu ilościowego). Reakcja chemiczna syntezy SiC przebiega następująco: $2 \text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{SiC} + 5 \text{H}_2$



Rys. 1. Sposób otrzymywania nanokrystalicznego węgla krzemu

Podczas syntezy można jednocześnie badać strukturę chemiczną produktu, jego skład chemiczny, własności elektro-optyczne i nieliniowo-optyczne [6]. Węglik krzemu otrzymuje się w dwóch postaciach, o czym decyduje skład gazów reakcyjnych:

- 1) w przypadku nadmiaru wolnego krzemu ($\text{C}/\text{Si} < 1$) otrzymany materiał wykazuje dużą czułość na zawartość tlenu w powietrzu (utlenianie)

2) w przypadku nadmiaru węgla ($C/Si > 1$) warstwy węgla pokrywają cząstki Si — otrzymany materiał jest stabilny w powietrzu, lecz jego struktura wewnętrzna ulega przebudowie.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego prowadzono dla próbek typu „sandwich” o układzie elektrod złoto – aluminium (Au – Al). Elektroda złota w kontakcie z materiałami organicznymi wprowadza w ich obszar dziury, natomiast elektroda aluminiowa tworzy na granicy z materiałem organicznym kontakt blokujący. Cienkie warstwy polimeru z SiC (1 do 10 μm) otrzymywano poprzez rozwirowanie z roztworu. Metodą tą z użyciem odpowiednich maskowań podczas nakładania elektrod uzyskiwano 25 próbek na jednym podłożu i otrzymanych w tych samych warunkach fizycznych. Badanie przewodnictwa stałoprądowego związane było z pomiarem wielkości ładunku elektrycznego płynącego przez objętość próbki w zależności od wartości natężenia pola elektrycznego i temperatury pomiaru. Zakres temperatur w których prowadzono eksperyment zawierał się od 15 K do 325 K. Ilość wprowadzonego SiC wynosiła 5% wagowych w stosunku do masy czystego 1,4-cis-polibutadienu. Jest to wielkość najczęściej stosowana przy domieszkowaniu matryc polimerowych w badaniach nad rozkładami elektroluminescencyjnymi.

Rezultaty i dyskusja

Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników dotyczących przewodnictwa stałoprądowego można stwierdzić, że w transporcie ładunku przez objętość badanego materiału biorą udział różne mechanizmy przewodnictwa w zależności od wartości natężenia pola elektrycznego, temperatury pomiaru i polaryzacji elektrod. Zaobserwowano, że dodanie do 1,4-cis-polibutadienu 5% SiC powoduje znaczny wzrost przewodnictwa — prawie o pięć rzędów wielkości, co widać na rys. 2.

O mechanizmie innym niż omowy informuje nas kształt charakterystyk prądowo-napięciowych, które w układzie współrzędnych logarytmicznych przedstawia rys. 3. Jednocześnie widać na nim, że zmiana polaryzacji elektrod prawie nie wpływa na kształt charakterystyk. Wnioskować z tego można, że badany układ zachowuje się jak warystor. Wykreślono szereg zależności $I = f(U^2/d^3)$, gdzie I – natężenie prądu, U – napięcie i d – grubość próbki. W punkcie przegięcia charakterystyki $I = f(U^2/d^3)$

$$I_{\text{Ohma}} \Leftrightarrow I_{\text{Childa}}$$

$$I_{\text{Ohma}} = n \cdot q \cdot \mu \cdot U/d \quad I_{\text{Childa}} = 9/8(\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot U^2/d^3)$$

wyznaczono koncentrację nośników ładunku

$$n = 9/8(U_{0-c} \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 / q \cdot d^2) [\text{m}^{-3}]$$

gdzie: $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

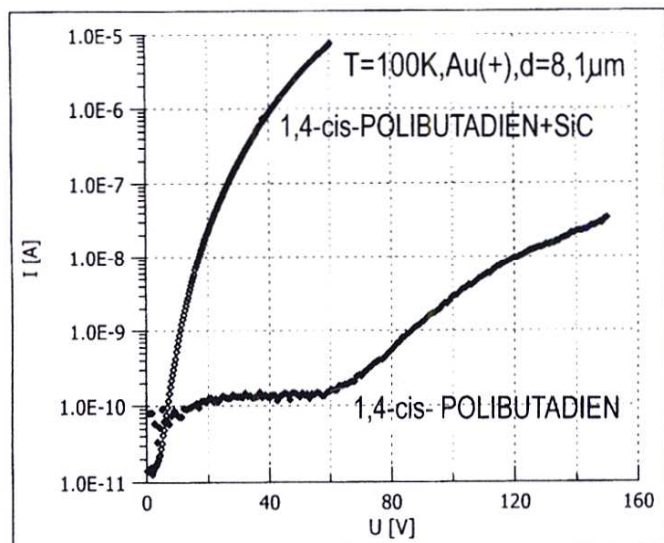
$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$

$\epsilon = 3,5$ (dla materiałów polimerowych)

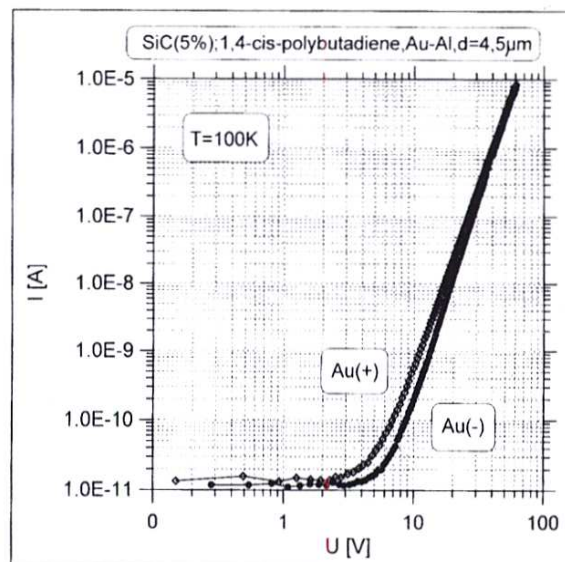
d — grubość próbki

U_{o-c} — napięcie przejścia (wyznaczone z wykresu) Ohma-Childa

Wyznaczone wartości koncentracji nośników ładunku „ n ” wahały się w granicach od $5,5 \cdot 10^{17}$ do $3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ w zależności od temperatury i grubości badanego materiału. Wraz ze wzrostem temperatury wartość „ n ” rosła.



Rys. 2. Zależność $I = f(U)$ w układzie półlogarytmicznym dla warstw o grubości $8,1 \mu\text{m}$ w temperaturze 100 K w przypadku czystego 1,4-cis-polibutadienu i 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego SiC

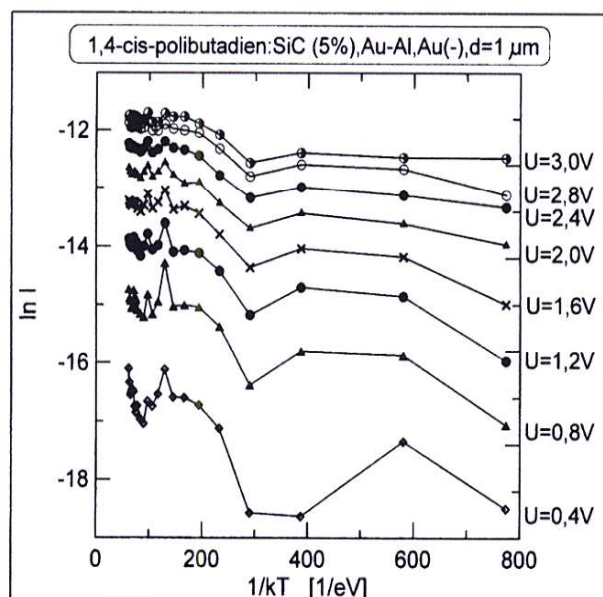
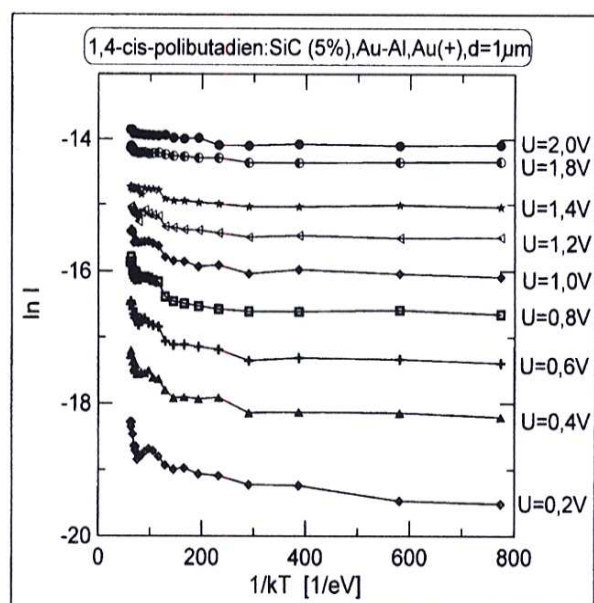


Rys. 3. Zależność $\log I = f(\log U)$ dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego 5% SiC w temperaturze 100 K przy różnej polaryzacji elektrod. Grubość warstwy $d = 4,5 \mu\text{m}$

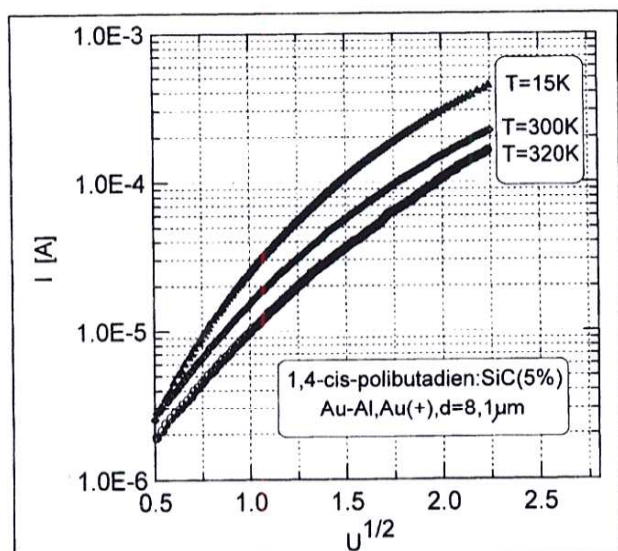
Z zależności $\ln I = f(1/kT)$ – rys. 4 wyznaczono energie aktywacji przewodnictwa stałoprądowego. Wartości energii aktywacji wyznaczone w ten sposób są niewielkie i zmieniają się w granicach od kT do około $0,3 \text{ eV}$ dla obszaru przewodnictwa samoistnego.

O wpływie objętości badanego materiału na transport ładunku elektrycznego przez jego obszar świadczą charakterystyki $\ln I = f(U^{1/2})$ – rys. 5. Prostowniowa część charakterystyki dla wysokich pól elektrycznych ($U > 2,2 \text{ V}$; $E > 2,7 \cdot 10^5 \text{ V/m}$) świadczy o udziale zjawiska Poole’a-Frenkela w transporcie ładunku elektrycznego przez objętość próbki.

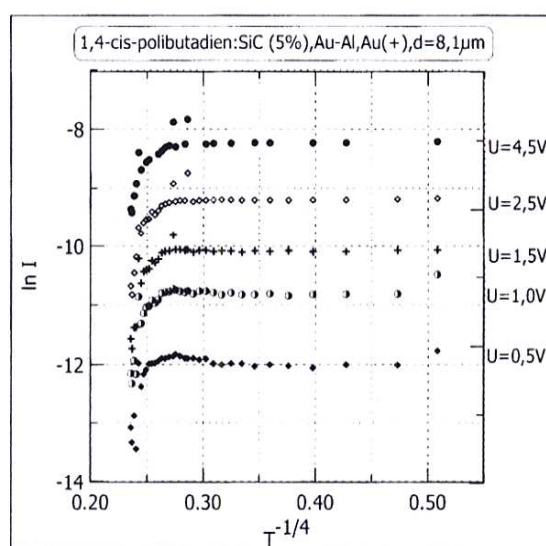
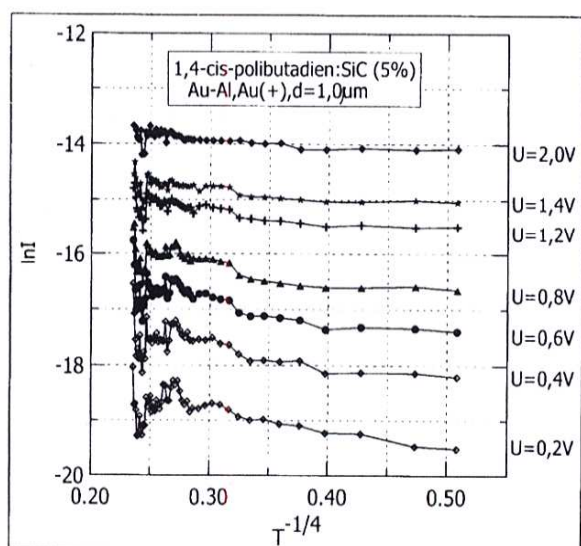
Transport ładunku przez objętość materiału odbywa się w wyniku przeskoków między stanami zlokalizowanymi (pułapki). Proces ten, zwany „hoppingiem”, charakteryzują wykresy $\ln I = f(T^{-1/4})$ – hopping trójwymiarowy. Zjawisko przeskoków ładunku charakterystyczne jest dla niskich temperatur i wartość energii aktywacji tego procesu jest niewielka – rys. 6.



Rys. 4. Zależność $\ln I = f(1/kT)$ dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego SiC (5%); elektrody Au – Al.; $d = 1 \mu\text{m}$; a) Au(+); b) Au(-)



Rys. 5. Zależność $\ln I = f(U^{1/2})$ – zjawisko Poole’a-Frenkela dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego SiC (5%) przy polaryzacji Au(+), i temperaturach od 15 K do 325 K



a)

b)

Rys. 6. Zależność $\ln I = f(T^{-1/4})$ dla 1,4-cis-polibutadienu domieszkowanego SiC (5%) przy różnych napięciach polaryzujących. Grubość badanego materiału: a) $d = 1,0 \mu\text{m}$; b) $d = 8,1 \mu\text{m}$. Układ elektrod Au – Al.; Au(+)

Wnioski

- 1) Domieszkowanie 1,4-cis-polibutadienu nanokrystalicznym SiC powoduje znaczny wzrost przewodnictwa.
- 2) Badany materiał może być użyty do budowy warystorów.
- 3) Niewielka energia aktywacji przewodnictwa stałoprądowego oraz liniowe zależności $\ln I = f(T^{-1/4})$ świadczą o przeskokowym transporcie ładunku.
- 4) Liniowa zależność $\ln I = f(U^{1/2})$ powyżej natężeń pól elektrycznych $E > 5 \cdot 10^5$ V/m świadczy o udziale objętości badanego materiału w transporcie ładunku (zjawisko Poole'a-Frenkela).

Literatura

1. Tkaczyk, S., Świątek, J., Kwiatkowska, A., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **78**, 136 – 138 (1988).
2. Tkaczyk, S., Świątek, J., Kwiatkowska, A., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **78**, 123 – 125 (1988).
3. Tkaczyk, S.W., *Electron. Tech.*, **29**, 2/3, 232 – 235 (1996).
4. Tkaczyk, S.W., *Electron. Tech.*, **31**, 3/4, 461 – 467 (1998).
5. Tkaczyk, S.W., *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, **8**, No 3, 406 – 410 (2001).
6. Boucle, J., Kassiba, A., Kityk, I.V., Herlin-Boime, N., Sanetra, J., Makowska-Janusik, M. i Reynand, C., *Solid State Phenomene*, **94**, 115 – 124 (2003).