

ELEKTRYCZNE WŁASNOŚCI CIENKICH WARSTW P-PIĘCIOFENYLU

S.W.Tkaczyk, J.Świątek, B.Makowska

Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

WSTĘP

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań przewodnictwa stałoprądowego cienkich warstw polikrystalicznych p-pięciofenylu. Celem badań było określenie mechanizmów przewodnictwa stałoprądowego w zależności od temperatury, grubości oraz wartości pola elektrycznego. Badano warstwy od $0,5\ \mu\text{m}$ do $3,0\ \mu\text{m}$, z zastosowaniem napięć polaryzujących od 0 do 120 V, w zakresie temperatur od 15K do 325 K. Warstwy p-pięciofenylu otrzymywano w drodze kontrolowanej sublimacji w próżni z parowników molibdenowych na podłożu ze szkła BK-7, na którym wcześniej nakładano elektrody ze złota. Wyniki badań i ich analiza pozwalają wnioskować, że wprowadzenie ładunku elektrycznego z elektrod do obszaru badanego materiału zachodzi w drodze emisji polowej oraz termoemisji w zależności od temperatury, w której prowadzono badanie oraz od wartości natężenia pola elektrycznego. Transport ładunku przez objętość materiału jest kontrolowany przez pułapki (lokalne defekty strukturalne, granice ziaren krystalicznych), znajdujące się w obszarze przerwy wzbronionej. Zjawisko to nazywane jest transportem hoppingowym z udziałem efektu Poole'a-Frenkel'a. Wartość energii aktywacji wyznaczona z zależności $\ln I = f(1/kT)$ zawierała się w granicach od kT (dla najniższych temperatur) do 1,9 eV.

WPROWADZENIE

Cienkie warstwy polikrystaliczne posiadają dużą gęstość defektów strukturalnych, co wpływa na zmiany barier potencjału w obszarze mikrokryształów oraz na granicy ziaren krystalicznych. Zmiany te oraz ich charakter decydują o własnościach elektrycznych całej warstwy. Wpływając na zmianę koncentracji defektów można uzyskać materiały o różnych parametrach fizycznych.

Materiały o strukturze polikrystalicznej są dogodnymi obiektami badań przewodnictwa hoppingowego w szerokim zakresie temperatur i pól elektrycznych. Odstępstwa od klasycznego transportu elektronów aktywowanych termicznie w materiałach o małym porządku dały podstawę do opracowania modelu hoppingu o zmiennym zasięgu [1, 2]. Na to, czy mamy do czynienia z hoppingiem dwu- czy trójwymiarowym, decydujący wpływ mają różne warunki fizyczne badanego materiału, takie jak:

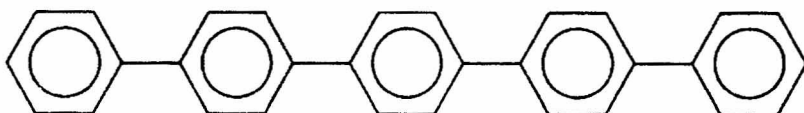
1) niejednorodności strukturalne w objętości badanego materiału

- 2) wymiarowość badanego obiektu (próbki)
- 3) zmiana gęstości stanów pałpkowych w funkcji temperatury
- 4) występowanie procesów wielofotonowych
- 5) oddziaływanie kulombowskie w trakcie transportu ładunku.

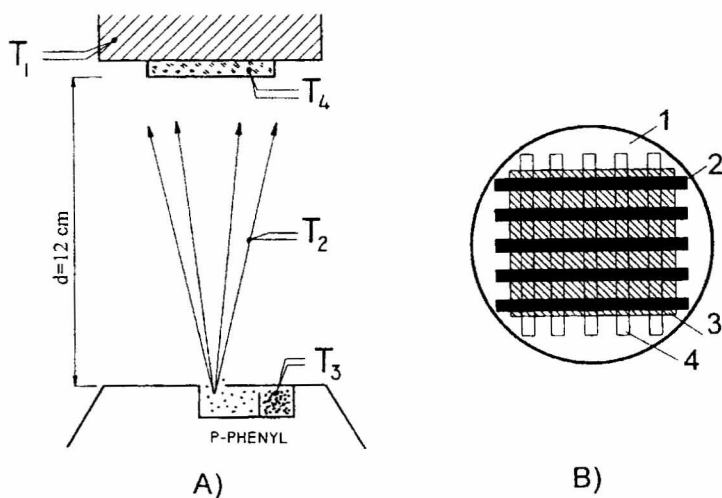
Dla dużych wartości pól elektrycznych ($> 10^7$ V/m) lub w przypadku, gdy układ elektroda metalowa – badany materiał nie jest idealnie wstrzykującym kontaktem, mamy do czynienia z sytuacją, gdy prąd płynący przez próbkę jest kontrolowany przez zjawiska barierowe i objętościowe, związane z użytymi elektrodami i badanym materiałem. Przedmiotem badań był p-pięćiofenyl jako jeden z przedstawicieli całego szeregu homologicznego para-fenyli.

EKSPERYMENT

Badanym materiałem był p-pięćiofenyl firmy Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. Japan o wzorze strukturalnym $C_{30}H_{22}$ i masie cząsteczkowej 328,50.



Rysunek 1. Wzór chemiczny cząsteczki p-pięćiofenylu ($C_{30}H_{22}$)



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie układu do wytwarzania próbek p-pięćiofenylu

Układ do nakładania sublimacyjnego p-pięciofenylu

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)

Widok elektrod i warstwy p-pięciofenylu na podłożu ze szkła BK-7

1 – podłoże ze szkła BK-7

2 – górna elektroda (aluminium)

3 – warstwa p-pięciofenylu

4 – elektroda dolna (złoto)

Cząsteczka zbudowana jest z pięciu płaskich benzenowych pierścieni, leżących w jednej linii – rys.1. Odległość C-C w pierścieniach jest równa $1,42 \cdot 10^{-10}$ m. Cienkie warstwy p-pięciofenylu otrzymywane były metodą sublimacji próżniowej przy próżni ok. $5 \cdot 10^{-5}$ hPa. Podłożem, na który nakładano p-pięciofenyl, było szkło BK-7, złoto lub aluminium. Proces wzrostu warstw p-pięciofenylu był kontrolowany pod wieloma względami:

1) wartości próżni w procesie sublimacji

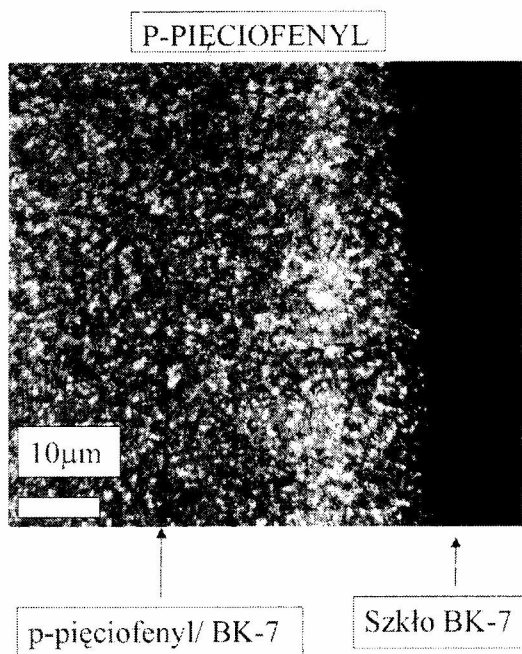
2) temperatur procesu sublimacji

3) szybkości wzrostu kryształu

Schematyczne przedstawienie procesu nakładania cienkich warstw p-pięciofenylu przedstawiono na rys.2, natomiast rys.3 przedstawia fotografię cienkiej warstwy p-pięciofenylu na podłożu BK-7. Fotografię uzyskano przy użyciu mikroskopu polaryzującego.

Wielkość „ziaren” krystalicznych w otrzymanych warstwach zależała od warunków procesu sublimacji (czasu wzrostu warstwy, warunków termicznych procesu).

Pomiar przewodnictwa stałoprądowego związany był z pomiarem natężenia prądu płynącego przez badaną warstwę między elektrodami ze złota i aluminium. Pomiary prowadzono dla temperatur od 15 K do 325 K. Aparaturę do pomiaru przewodnictwa stałoprądowego przedstawiono w pracy [4].

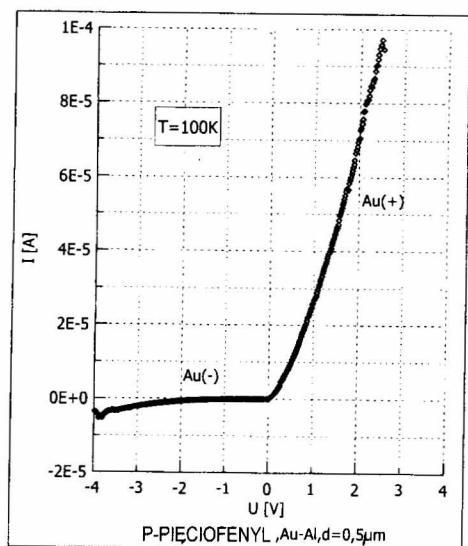


Rysunek 3. Fotografia warstwy p-pięćiofenylu na podłożu ze szkła BK-7

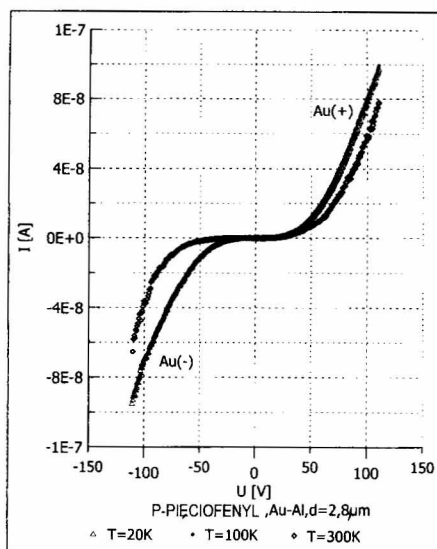
WYNIKI I DISKUSJA

Analiza otrzymanych wyników dotyczących przewodnictwa stałoprądowego w cienkich polikrystalicznych warstwach p-pięćiofenylu pozwala na stwierdzenie, że w transporcie ładunku elektrycznego przez objętość badanego materiału można wyodrębnić różne mechanizmy przewodnictwa. O przewodnictwie innym niż omowe możemy mówić, analizując kształt charakterystyk $I = f(U)$ przedstawionych na rys.4.

Jak widać z tego rysunku, kształt charakterystyki prądowo-napięciowej dla cienkich warstw jest taki, jak w diodach półprzewodnikowych, natomiast dla większych grubości przypomina zależność warystora



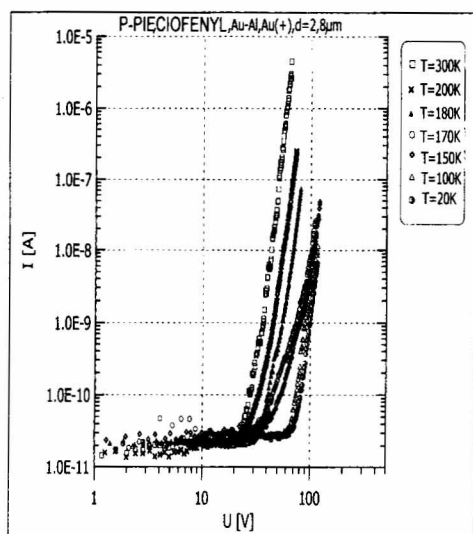
a)



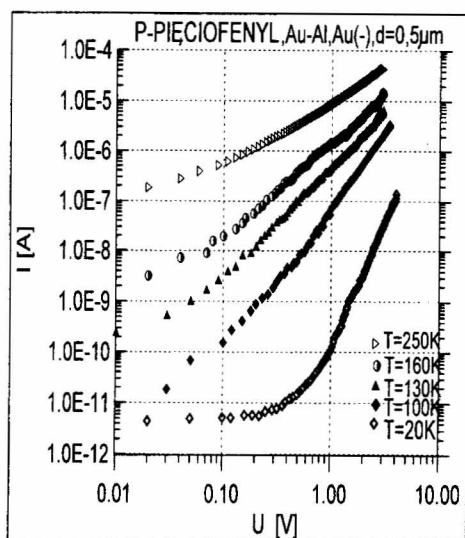
b)

Rysunek 4. Zależność prądowo-napięciowa dla polikrystalicznych warstw p-pięciofenylu a) dla warstwy p-pięciofenylu o grubości $d=0,5\mu\text{m}$ w temperaturze 100K

b) dla warstwy p-pięciofenylu o grubości $d=2,8\mu\text{m}$ w temperaturze 20, 100 i 300K



a)



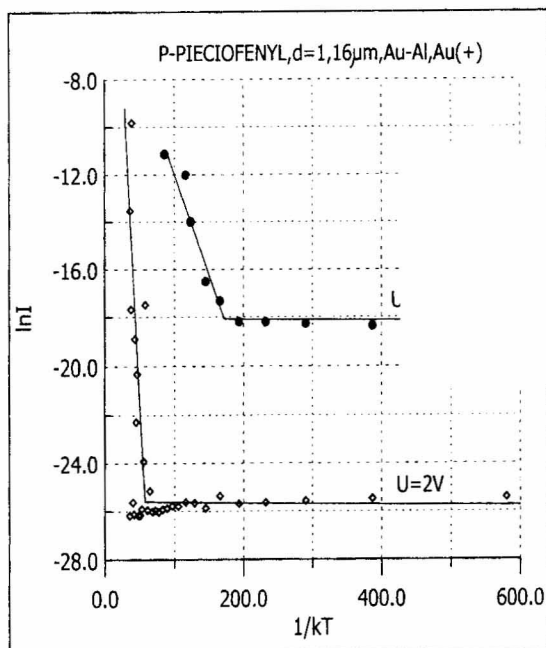
b)

Rysunek 5. Zależność prądowo-napięciowa dla dwóch różnych grubości badanych warstw w różnych temperaturach pomiaru (zależność przedstawiona w skali logarymicznej)

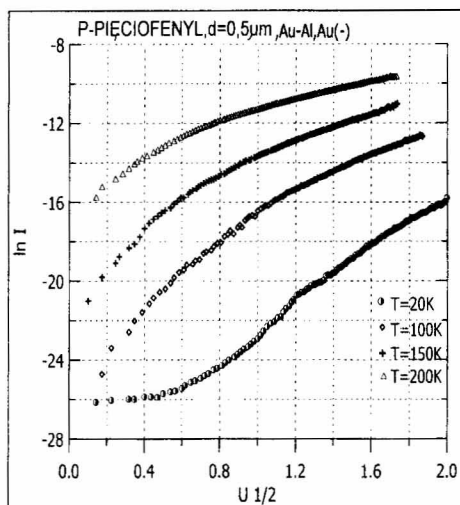
a) warstwa p-pięciofenylu o grubości $d=0,5\mu\text{m}$, elektrody Au-Al, Au(-)

b) warstwa p-pięciofenylu o grubości $d=2,8\mu\text{m}$, elektrody Au-Al, Au(-)

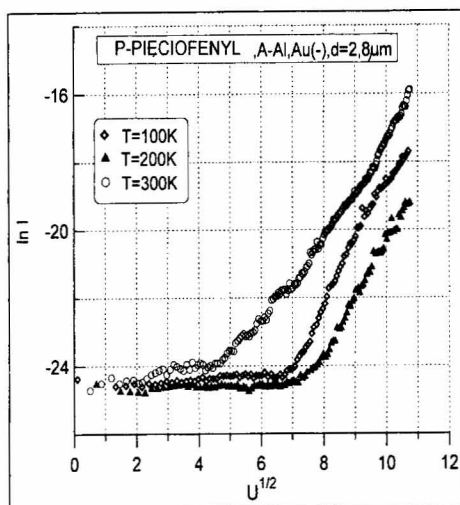
Temperatura i grubość badanego materiału mają decydujący wpływ na zmiany prądu płynącego przez objętość p-pięćiofenylu. Uwidocznione jest to na rys.5, który przedstawia zależności prądowo-napięciowe w różnych temperaturach przy tej samej polaryzacji elektrod lecz dla różnej grubości warstw. Z zależności $\ln I = f(1/kT)$ (gdzie k -stała Boltzmana, T -temperatura w skali bezwzględnej, I -natężenie prądu), wyznaczono energie aktywacji przewodnictwa stałoprądowego. W dużym zakresie temperatur były to proste równoległe do osi $1/kT$ (obszar bezaktywacyjny – typowy dla hoppingu niskotemperaturowego) (zakres temperatur 20K – 270K) – rys.6.



Rysunek 6. Zależność $\ln I = f(1/kT)$ dla warstwy o grubości 1,16 μm przy różnych napięciach polaryzacyjnych



a)



b)

Rysunek 7. Zależność $\ln I = f(U^{1/2})$ dla różnych temperatur pomiaru

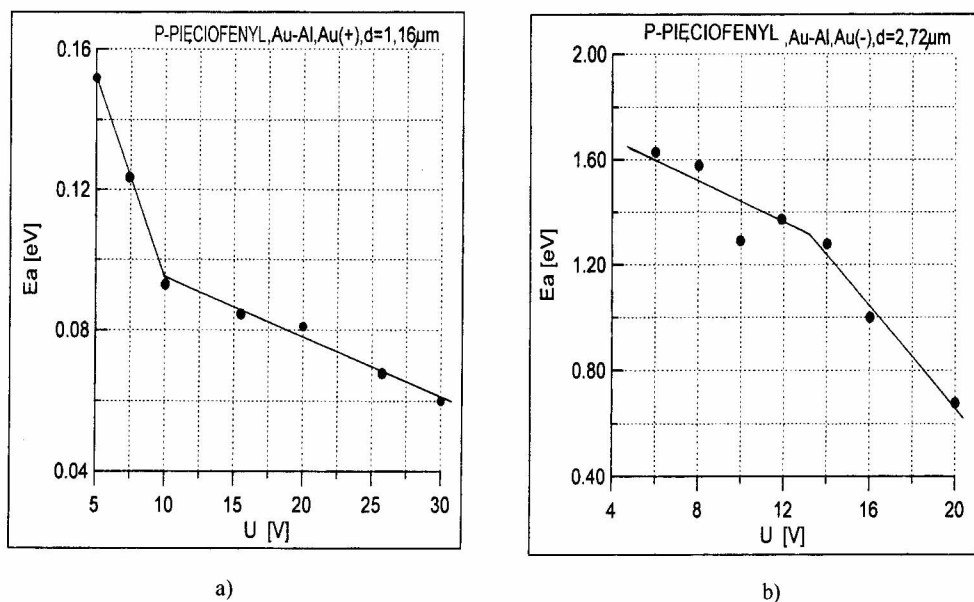
a) grubość p-pięciofenylu $d=0,5\mu\text{m}$

b) grubość p-pięciofenylu $d=2,8\mu\text{m}$

Przy dalszym wzroście temperatury obserwowano niewielki spadek wartości prądu (co spowodowane jest silnym rozpraszaniem nośników ładunku na fononach w obrębie krystalitów) – rys.6, a następnie silny jego wzrost odpowiadający przewodnictwu samoistnemu o energiach aktywacji dochodzących do około 1eV.

Transport nośników ładunku w zakresie niskich temperatur odbywa się w drodze przeskoków między stanami zlokalizowanymi (tworzą te stany w sensie energetycznym granice ziaren krystalicznych, defekty w samych krystalitach). Pole elektryczne wytworzone przez różnice potencjału przykładane do elektrod obniża bariery potencjału zgodnie z zależnością Poole'a-Frenkel'a. Przy większych grubościach warstw i przy wyższych napięciach dominujący wpływ na przewodnictwo ma zjawisko Poole'a-Frenkel'a – rys.7 i 8.

Kształt charakterystyk (części prostoliniowe) we współrzędnych $\ln I = f(U^{1/2})$ – rys.7 jest dowodem na udział efektu Poole'a-Frenkel'a w transporcie ładunku przez objętość materiału. Potwierdzeniem tego zjawiska jest obniżenie się energii aktywacji przewodnictwa samoistnego w funkcji napięcia – rys.8.

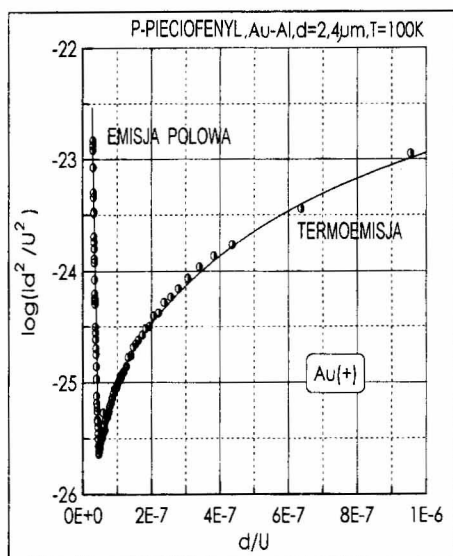


Rysunek 8. Zależność $E_a = f(U)$ dla warstw p-pięćiofenylu o różnej grubości:
a) $d = 1.16 \mu\text{m}$; b) $d = 2.72 \mu\text{m}$

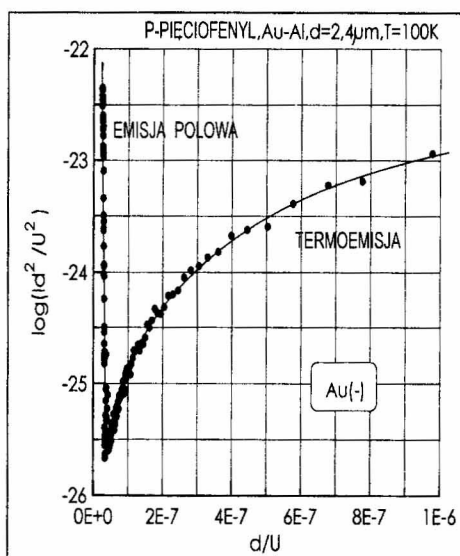
Wprowadzanie nośników ładunku z elektrod w obszar badanego materiału odbywa się z udziałem emisji polowej i termoemisji. Z elektrody złotej wprowadzane są dziury, natomiast z elektrody aluminiowej elektrony (praca wyjścia dla Au – 5,2eV, a dla Al – 4,3eV) [3].

Rysunek 9 pokazuje, że dla wysokich napięć dominującym zjawiskiem jest „wstrzykiwanie” nośników ładunku z elektrod w obszar p-pięćiofenylu w drodze emisji polowej (tunelowanie przez barierę potencjału na kontakcie metal – badany materiał).

Dla wyższych pól elektrycznych widoczny jest wpływ termoemisji nośników ładunku. Zależność przedstawiona na rysunku 9 nazywana jest wykresem Fowlera-Nordheima i obrazuje udział powierzchni badanego materiału a szczególnie obszaru kontaktowego z elektrodami na wartość prądu płynącego przez objętość badanego materiału [5].



a)



b)

Rysunek 9. Zależność Fowlera-Nordheima dla p-pięciofenylu o grubości warstwy $d=2,4\mu\text{m}$ przy układzie elektrod Au-Al. w temperaturze $T=100\text{K}$
a) dla polaryzacji Au(+); b) dla polaryzacji Au(-)

W pewnym zakresie pól elektrycznych ilość nośników ładunku „wstrzykiwana” z elektrody do badanego materiału jest określona przez własności fizyczne objętości materiału. Przy wzroście natężenia pola elektrycznego prąd przepływający przez objętość materiału ma mniejszą wartość od prądu, który mógłby płynąć przez próbkę (przy zachowaniu liniowości zależności $I = f(U)$). Ze zjawiskiem tym mamy do czynienia wówczas, gdy kontakt elektrody z materiałem organicznym nie jest idealnie „wstrzykującym”. P.N.Murgatroyd [5] wykazał, że przy elektrodzie o ograniczonej zdolności emisyjnej pole elektryczne panujące w objętości materiału powoduje, że zależność prądu od napięcia opisać można równaniem:

$$\frac{I}{d} = \frac{A}{d} \left[\exp B d^{1/2} \left(U / d^2 \right)^{1/2} \right]; \quad \text{gdzie } A \text{ i } B \text{ są pewnymi stałymi [5].}$$

WNIOSKI

Na kontakcie elektrody (złoto, aluminium) z p-pięciofenylem występuje bariera Schottky'ego [6]

Charakterystyki prądowo – napięciowe są asymetryczne – występuje kontakt spolaryzowany w kierunku przewodzenia i zaporowym

Wprowadzenie nośników ładunku w obszar pięciofenylu odbywa się w drodze emisji polowej (tunelowanie) przez barierę potencjału na kontakcie metal – materiał organiczny [3]

Transport nośników ładunku między stanami zlokalizowanymi w przerwie wzbronionej zachodzi z udziałem „hoppingu”

W wysokich polach elektrycznych na transport ładunku przez objętość p-pięciofenylu wpływa efekt Poole’a-Frenkel’a.

LITERATURA

- [1] N.F.Mott, Phil. Mag., 1971, 24, pp.911-934
- [2] V.Voegele, S.Kalbitzer, K.Bohringer, Phil.Mag.B, 1985, 52, pp.153-168
- [3] I.D.Parker, J.Appl.Phys., 1994, 75, pp.1656-1666
- [4] S.W.Tkaczyk, Electron Technol., 1996, 29, pp.232-235
- [5] P.N.Murgatroyd, Thin Solid Films, 1973, 17, 335
- [6] S.W.Tkaczyk, Synthetic Metals, 2000, 109, pp.249-254