

P17

Jan SIELSKI, Jeremiasz K. JESZKA i Marian KRYSZEWSKI*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk,
90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112.*

Wpływ częściowego porządkowania pierścieni karbazolowych w PVK na ruchliwość unoszenia dziur

Streszczenie

Zmierzono metodą czasu przelotu ruchliwość unoszenia dziur w poli(N-winylokarbazolu) (PVK) w zależności od sposobu polaryzacji próbki w polu elektrycznym przed pomiarem. Uzyskane rezultaty pokazują, że wytworzona w wyniku polaryzacji orientacja pociąga za sobą duże systematyczne zmiany zarówno wartości ruchliwości dryfowej dziur, jak i zmiany jej zależności od temperatury (energii aktywacji). Ruchliwości w temperaturze pokojowej zwiększają się około 30 razy, natomiast energia aktywacji spada z 0.5 do 0.15 eV. Efekt ten jest odwracalny. Przedstawione wyniki wskazują na istotną rolę uporządkowania, a co za tym idzie procesów relaksacyjnych, w transporcie nośników w materiałach polimerowych.

Wprowadzenie

Procesy transportu nośników ładunku w materiałach polimerowych budzą ostatnio znowu znaczne zainteresowanie ze względu na zastosowanie polimerów w diodach elektroluminescencyjnych i giętkich wyświetlaczach. Prowadzone badania wykazały, iż ruchliwości nośników ładunku charakteryzują się zazwyczaj znaczną energią aktywacji (rzędu 0.3 – 0.7 eV). W oparciu o ogólnie akceptowany przeskokowy model transportu nośników ładunku i strukturę materiału, trudno uzasadnić występowanie tak znacznej energii aktywacji. Lepszą zgodność z doświadczeniem uzyskano stosując komputerowe symulacje transportu po stanach zlokalizowanych o różnych założonych rozkładach energii i odległości [1, 2]. Prowadziły one do wyników zgodnych z doświadczeniem w przypadku polimerów domieszkowanych substancjami niskocząsteczkowymi. Nie można było na tej drodze wyjaśnić zależności otrzymywanych w przypadku polimerów o układach wiązań sprzężonych w łańcuchu głównym [3], jak również w przypadku polimerów krzemoorganicznych i germanoorganicznych

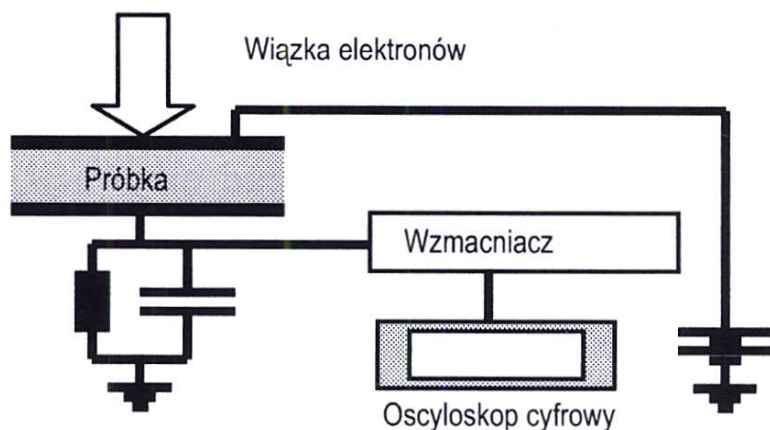
[4]. Stosowane w symulacjach sieci były sieciami sztywnymi, tzn. zakładane rozkłady nie ulegały zmianom w zależności od pola elektrycznego ani temperatury. W przypadku polimerów nie odpowiada to realnej sytuacji, ponieważ nawet poniżej temperatury zaszklania istnieje możliwość ograniczonych ruchów fragmentów łańcucha.

Poli(N-winylokarbazol) (PVK) jest polimerem, w którym fotogeneracja i transport nośników ładunku (dziur) zostały najlepiej przebadane. Wyniki uzyskane przez różne grupy badaczy [1, 5 – 7] wskazują, że transport jest kontrolowany przez centra lokalizujące nośniki (pułapki) i ma charakter dyspersyjny. Wyznaczane ruchliwości unoszenia (ruchliwości dryfowe) zależą silnie nie tylko od natężenia pola i temperatury, ale także są w znacznym stopniu uzależnione od sposobu przygotowywania próbek oraz od wielkości ładunku rejestrowanego w trakcie trwania eksperymentu.

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań wpływu zmian uporządkowania pierścieni karbazolowych w PVK, wymuszonych polem elektrycznym, na wartości wyznaczanych ruchliwości dryfowych dziur i ich zależność ruchliwości od temperatury. Częściowe uporządkowanie pierścieni karbazolowych uzyskiwano w wyniku polaryzacji próbki w wysokiej temperaturze (407 K) przed wykonaniem pomiarów ruchliwości.

Część doświadczalna

Ruchliwości nośników ładunku (dziur) mierzone były metodą czasu przelotu, z impulsową generacją nośników przy użyciu działła elektronowego, stosując metodę detekcji ładunku przepływającego przez próbkę. Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 1. Całkowity ładunek rejestrowany w trakcie eksperymentu wynosił około 10^{-13} C, co stanowiło około 0.001% ładunku zgromadzonego na próbce jako kondensatorze (pomiar w tzw. reżimie słabego sygnału). Stosowano wiązkę elektronów o energii 3 keV. Długość trwania impulsu generującego wynosiła 10 μ s.



Rys. 1. Schemat blokowy aparatury do pomiarów ruchliwości

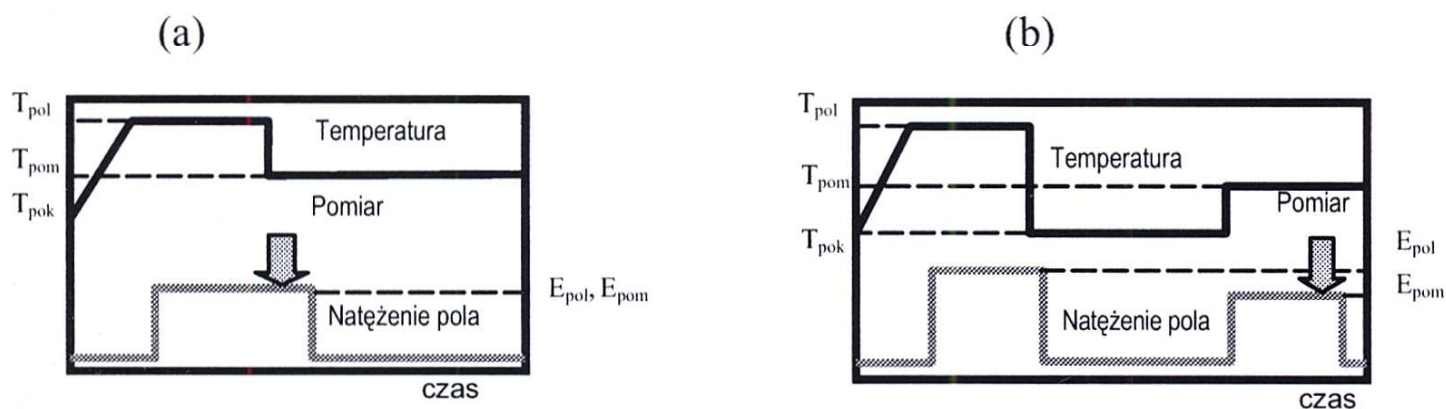
Badane próbki PVK (Polysciences, $M_w = 50\,000$), otrzymane były przez wylanie z roztworu w chloroformie, grubość filmów wynosiła $5\ \mu\text{m}$, $T_g > 480\ \text{K}$.

Wpływ lokalnej orientacji badano porównując wyniki uzyskane przy stosowaniu trzech procedur:

Procedura 1. Próbkę zwierano, podgrzewano do temperatury $407\ \text{K}$ i wygrzewano przez okres $3\ \text{godz}$. Następnie zwartą próbkę ochładzano do temperatury, w której miał być wykonywany pomiar, przykładano pole elektryczne, polaryzowano przez okres $1\ \text{godz}$. i wykonywano pomiar ruchliwości dziur.

Procedura 2. Próbkę zwierano i podgrzewano do temperatury $407\ \text{K}$ i wygrzewano przez okres $3\ \text{godz}$. W tej temperaturze przykładano pole elektryczne i polaryzowano próbkę przez $1\ \text{godz}$. Schładzano ją z przyłożonym polem elektrycznym do zadanej temperatury i wykonywano pomiar (rys. 2a).

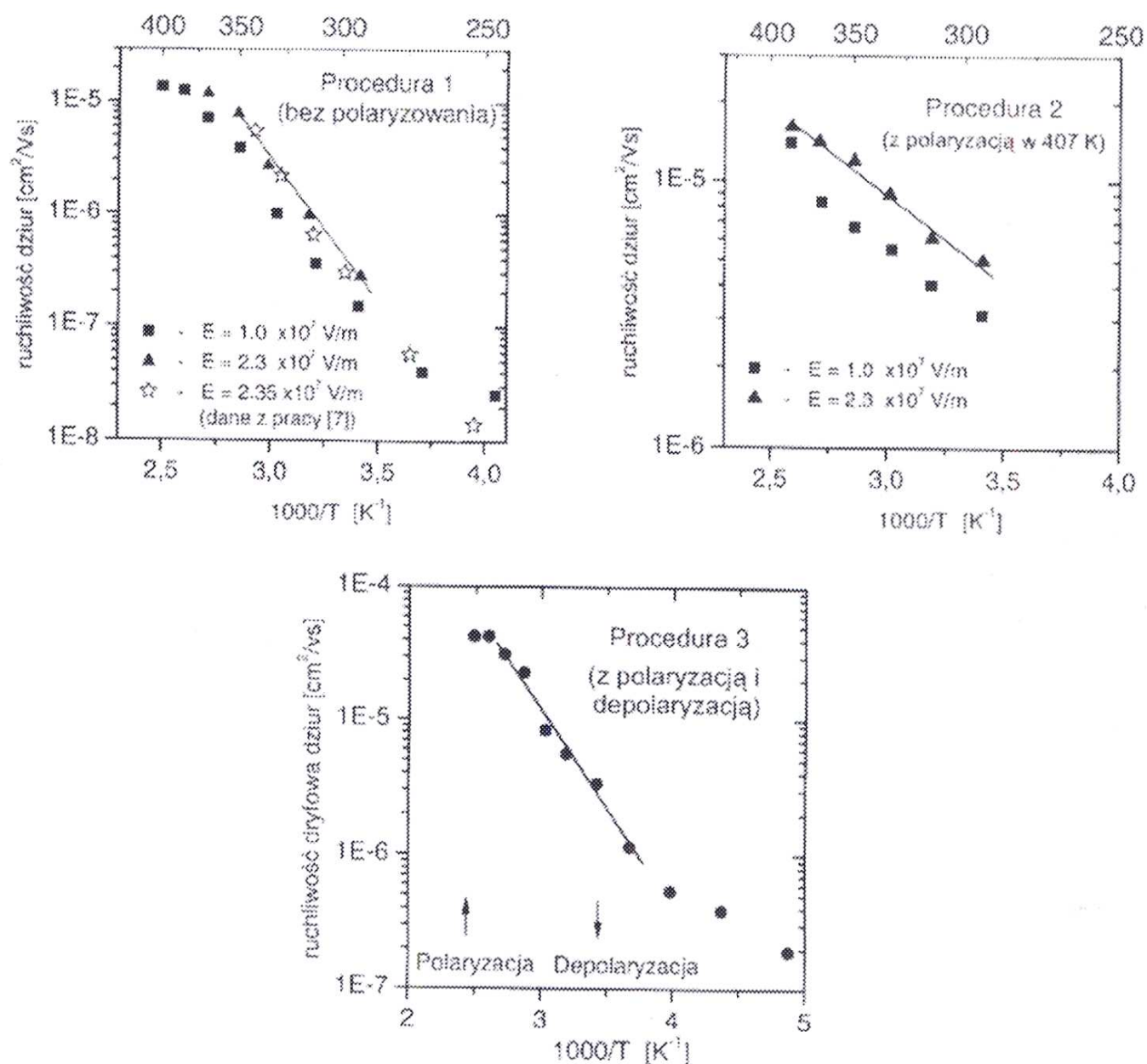
Procedura 3. Próbkę zwierano, podgrzewano do temperatury $407\ \text{K}$ wygrzewano przez $3\ \text{godz}$., przykładano pole elektryczne $E_{\text{pol}} = 1 \cdot 10^7\ \text{V/m}$ i polaryzowano przez $1\ \text{godz}$. Następnie schładzano ją do temperatury $293\ \text{K}$ z przyłożonym polem, podobnie jak w procedurze 2, ale teraz w tej temperaturze zwierano ją na okres $100\ \text{godz}$., co prowadziło do częściowej depolaryzacji próbki. Po tym czasie przeprowadzano pomiary ruchliwości dryfowej dziur polaryzując próbkę przez $1\ \text{godzinę}$ w temperaturze pomiaru (rys. 2b).



Rys. 2. Schemat zmian temperatury i natężenia pola w czasie, przy stosowaniu procedur 2 (a) i 3 (b)

Wyniki

Zależnie od stosowanej procedury (a więc od stopnia orientacji grup karbazolowych) otrzymuje się zupełnie różne wartości ruchliwości dziur oraz różną jej zależność od temperatury (rys. 3). Efekt ten jest odwracalny.



Rys. 3. Wyznaczone ruchliwości dziur w funkcji odwrotności temperatury. Linie pokazują zakresy temperatur, w których wyznaczano energie aktywacji E_a równe odpowiednio 0.5, 0.3 i 0.15 eV

Dyskusja

Obserwowana zarówno przez nas jak i inne grupy zależność ruchliwości dziur w PVK od temperatury mają charakter aktywacyjny tylko w ograniczonym zakresie temperatur, gdzie można określić energię aktywacji. Powinna ona być traktowana jako orientacyjna miara szybkości zmian, ponieważ zmiany temperatury wpływają nie tylko na ruch nośnika po zbiorze stanów zlokalizowanych, ale także poprzez ruchy łańcucha polimerowego na zmiany energii i odległości tych stanów. Obserwowana przez nas słabsza niż np. w [7] zależność w niskich temperaturach wydaje się jednak bliższa rzeczywistości. Stosowana w niniejszej pracy metoda pomiaru ładunku daje w naszym przekonaniu bardziej wiarygodne wyniki, ponieważ ładunek generowany jest znikomy w porównaniu z ładunkiem

na elektrodach (CV), więc nie zmienia rozkładu pola ani obsadzeń stanów. Przy pomiarach prądu konieczne jest w miarę jak ruchliwość spada z temperaturą zwiększanie generowanego ładunku, by natężenie prądu było mierzalne. Kształt zależności (najlepiej widoczny w przypadku procedur 1 i 3) przypominający literę s można powiązać z procesem relaksacji β (wiązanego z ruchami pierścienia karbazolowego [7]), którego częstość jest w tym zakresie temperatur rzędu czasu przelotu, a energia aktywacji wynosi 0.83 eV. Powyżej i poniżej tego zakresu temperatur rozkład centrów lokalizacji można uważać za niezmienny i energia aktywacji ruchliwości znacznie spada. Również badania prowadzone przez nas w przypadku plazmowo polimeryzowanych polimerów krzemoorganicznych [4] pokazały, że ruchy fragmentów łańcucha polimerowego wywierają istotny wpływ na wyznaczone zależności ruchliwości dryfowej nośników ładunku od temperatury. W domieszkowanym akceptorami elektronów poliwęglanie zaobserwowano wpływ relaksacji na uwalnianie nośników z pułapek [9].

Mechanizm obserwowanego zjawiska jest najprawdopodobniej taki, że polaryzacja próbki powoduje pewną orientację pierścieni karbazolowych, między którymi następują przeskoki nośników ładunku, co sprawia, że przeniesienie ładunku jest łatwiejsze. Teoretyczne rozważania pokazują, że zmiana orientacji zaledwie o kilka stopni powoduje zmianę ruchliwości o około rząd wielkości [10]. Zależność ruchliwości od uporządkowania elementów łańcucha jest spowodowana przypuszczalnie tworzeniem się dodatkowych „szybkich ścieżek transportowych”, na skutek lepszego przekrywania się funkcji falowych grup karbazolowych, na których dziury lokalizowane są na stosunkowo długi czas (rzędu czasu przelotu).

Alternatywnym wyjaśnieniem mogłoby być zapełnianie w czasie polaryzacji w wysokiej temperaturze głębokich pułapek, co również prowadzi może do skrócenia czasu przelotu. W przypadku PVK jest to jednak mało prawdopodobne, ponieważ w polimerze tym transport nośników następuje poprzez przeskoki między grupami karbazolowymi. Stężenia pułapek chemicznych są bardzo niskie, a obsadzenie znaczącej części pułapek strukturalnych na grupach karbazolowych wymagałoby zgromadzenia w próbce znacznego ładunku przestrzennego.

Wnioski

Uzyskane wyniki pokazują, że zmiana uporządkowania elementów łańcucha ma istotny wpływ na ruchliwość nośników ładunku (dziur) w PVK. Polaryzacja polem elektrycznym w wysokiej temperaturze (powyżej relaksacji β) powoduje wymuszenie w próbce pewnej uprzywilejowanej orientacji. Powoduje to duże zmiany ruchliwości, zwłaszcza jej zależności od temperatury (spadek energii aktywacji z 0.5 eV do 0.15 eV przy stosowaniu odpowiednio procedur 1 i 2). Po

częściowym zrelaksowaniu wymuszonej polem orientacji uzyskuje się wartości pośrednie ruchliwości i energii aktywacji (procedura 3). Zmiany ruchliwości zależą od stopnia uporządkowania elementów łańcucha (grup karbazolowych), co ma wpływ na przekrywanie się ich funkcji falowych i zmniejsza czas, na który nośnik jest lokalizowany.

Literatura

1. Bäessler, H. in., *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, edited by Hadziioannon, G. and van Hutten, P.F, Wiley –VCH, Weinheim 2000.
2. Hertel, D., Bäessler, H., Scharf, U. i Horhold, H.H., *J. Chem. Phys.* **110**, 9214 (1999).
3. Abkowitz, M.A., *Philos. Mag. B* **65**, 817 (1992).
4. Sielski, J. i Kryszewski, M., *IEEE Trans. E.I.* **27**, 687 (1992).
5. Penwell, R.C., Ganguly B.N. i Smith, T.W., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **13**, 63, (1978).
6. Boss, F.C, Guion, T. i Burland D.M., *Phys. Rev. B*, **39**, 12633 (1989).
7. Tahmashbi, A.R., Hirsch, J. i Kolendowicz, Z.J., *Solid State Commun.*, **29**, 847 (1979).
8. Akuetey, G. i Hirsh, J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 174 (1989).
9. Kryszewski, M., Ulanski, J., Jeszka, J.K. i Zielinski, M., *Polymer Bull.* **8**, 187 (1982).
10. Slovik, J.H. i Chen, I., *J. Appl. Phys.*, **54**, 4467 (1983).