

MECHANIZMY PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO W CIENKICH WARSTWACH P-TRÓJFENYLU

S. W. Tkaczyk

Institut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

W pracy przedstawiono rezultaty badań cienkich warstw polikrystalicznych p-trójfenyłu. Badania dotyczyły określenia mechanizmów przewodnictwa stałoprądowego w nieuporządkowanych strukturach polikrystalicznych p-trójfenyłu. Pomiary prowadzono dla warstw p-trójfenyłu od 2 μm do 15 μm stosując napięcie polaryzujące próbkę od 0 do 200 V, a zakres temperatur od 15 K do 325 K. Warstwy p-trójfenyłu były zaopatrzone w elektrody ze złota i aluminium. Uzyskane rezultaty badań i ich analiza pozwala wnioskować, że wprowadzanie ładunku elektrycznego z elektrod do obszaru badanego materiału zachodzi w drodze termoemisji i emisji polowej. Transport nośników ładunku przez objętość materiału jest kontrolowany przez stany pułapkowe w obszarze przerwy wzbronionej (hopping i zjawisko Poole'a-Frenkela). Wyznaczone wartości energii aktywacji odpowiadające różnym mechanizmom przewodnictwa zawierają się w granicach od kT (hopping) do 0,06 eV (dla temperatur 100-200 K - przewodnictwo domieszkowe) i około 0,6 eV w obszarze przewodnictwa samoistnego (temperatury 220-320 K).

WSTĘP

Warstwy polikrystaliczne charakteryzują się tym, że istniejąca w ich obszarze duża ilość defektów strukturalnych zaburza potencjał wewnętrzny materiału w takim stopniu, że jego przewodnictwo elektryczne różni się w zasadniczy sposób od przewodnictwa monokryształu. Zmieniając koncentrację defektów można uzyskać

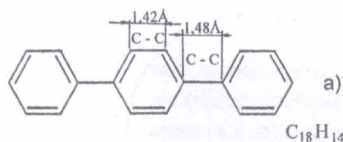
materiały, w których funkcje falowe defektów strukturalnych bądź domieszek mogą pokrywać się w takim stopniu, że nośniki ładunku biorące udział w przewodnictwie mogą przeskakiwać (hopping) lub tunelować między sąsiednimi stanami zlokalizowanymi. W strukturach o małym porządku zamiast dobrze zdefiniowanej przerwy wzbronionej istnieje stan fizyczny z dużą ilością pułapek ładunku. Poziom Fermiego leży w pobliżu środka takiego obszaru, w którym funkcje falowe nośników ładunku nakładają się w niewielkim stopniu. Dla tego typu materiałów diagramy energetyczne silnie skompensowanych półprzewodników krystalicznych, polikrystalicznych i materiałów amorficznych są bardzo podobne. Materiały drobnokrystaliczne (polikrystaliczne) są dogodnymi obiektami badań przewodnictwa hoppingowego w szerokim zakresie temperatur i pól elektrycznych. Odstępstwa od klasycznego transportu elektronów aktywowanych termicznie w materiałach nieuporządkowanych stały się podstawą do opracowania modelu hoppingu o zmiennym zasięgu zaproponowanego przez N.F.Motta w 1968 r. [1, 2]. Wyniki eksperymentalne wykazują, że istnieją trudności w sposobie ich weryfikacji tylko w przypadku analizy charakterystyk $\ln\sigma = f(T^{-1/4})$, przy założeniu występowania jednorodnego rozkładu gęstości pułapek w objętości polikrystalicznego materiału oraz monotonicznej zmiany ich głębokości energetycznej. O tym, czy mamy do czynienia z hoppingiem dwu- lub trójwymiarowym decydują takie własności fizyczne materiału jak: 1) zmiana gęstości stanów pułapkowych w funkcji energii, 2) wymiarowość układu badanego (grubość próbki), 3) niejednorodności w objętości badanego materiału, 4) występowanie procesów wielofotonowych, 5) istnienie oddziaływań kulombowskich podczas transportu ładunku.

Dla dużych wartości pól elektrycznych lub w przypadku, gdy układ elektroda - badany materiał nie jest idealnym kontaktem wstrzykującym, prąd płynący przez próbkę jest kontrolowany przez efekty kontaktowe

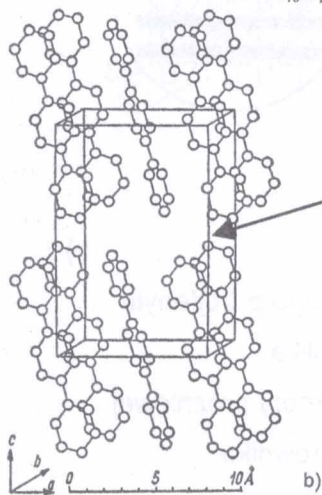
oraz zjawiska objętościowe. Przedmiotem badań był p-trójfenyl jako jeden z przedstawicieli szeregu homologicznego p-fenyli.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiałem badanym był p-trójfenyl firmy FLUKA scyntylacyjnie czysty o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{14}$ i masie cząsteczkowej 230,3101. Cząsteczka zbudowana jest z trzech benzenowych płaskich pierścieni leżących w jednej linii i w jednej płaszczyźnie (rys. 1a). Odległości C-C w pierścieniach są równe około $1,42 \cdot 10^{-10}$ m, a odległość C-C między pierścieniami - $1,48 \cdot 10^{-10}$ m. Komórka sieciowa p-trójfenylu jest jednoskośna o następujących parametrach krystalograficznych: $a = 8,08 \cdot 10^{-10}$ m.; $b = 5,6 \cdot 10^{-10}$ m.; $c = 13,5 \cdot 10^{-10}$ m. i $\beta = 91^\circ 55'$ - rys. 1b [3, 4].

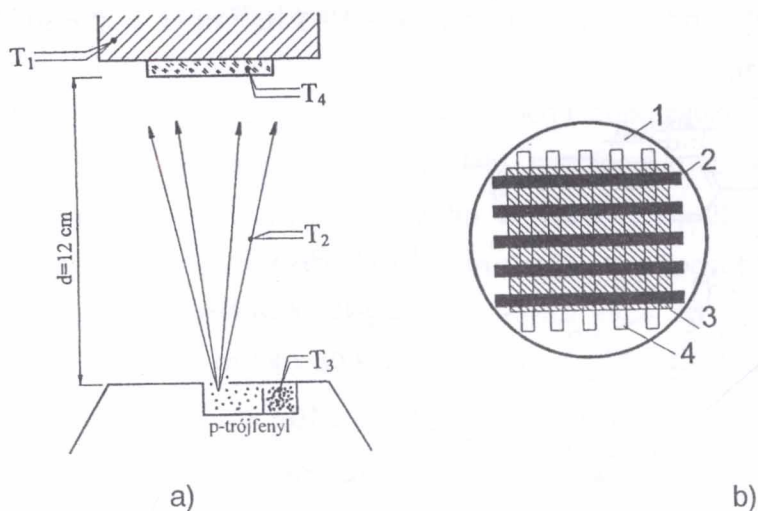


KOMÓRKA
JEDNOSKOŚNA
 $a = 8,08 \cdot 10^{-10}$ m
 $b = 5,6 \cdot 10^{-10}$ m
 $c = 13,5 \cdot 10^{-10}$ m
 $\beta = 91^\circ 55'$
 $z = 2$



Rysunek 1. P-trójfenyl (p-dwufenylobenzen). a) wzór chemiczny cząsteczki b) komórka sieciowa

P-trójfenyl używany do badań przewodnictwa stałoprądowego otrzymywany był w postaci cienkich polikrystalicznych warstw. Warstwy takie otrzymywano poprzez sublimację w próżni na podłoże ze szkła BK-7, na które nałożone były dolne elektrody ze złota. Proces wzrostu warstw p-trójfenyliu był kontrolowany pod względem szybkości osadzania (kontrola temperatur procesu osadzania). Rys.2a przedstawia schematycznie proces naparowywania cienkich warstw i punkty pomiaru temperatury procesu. Na rys.2b przedstawiono układ elektrod oraz sposób uformowania badanego materiału nałożonego na podłoże szklane (BK-7). Technologia ta pozwalała na uzyskanie 25 oddzielnych próbek o tych samych parametrach fizycznych.



Rysunek 2. a) Układ do nakładania sublimacyjnego p-trójfenyliu

T_1 - termopara mierząca temperaturę stolika

T_2 - termopara mierząca temperaturę komory próżniowej

T_3 - termopara mierząca temperaturę parownika

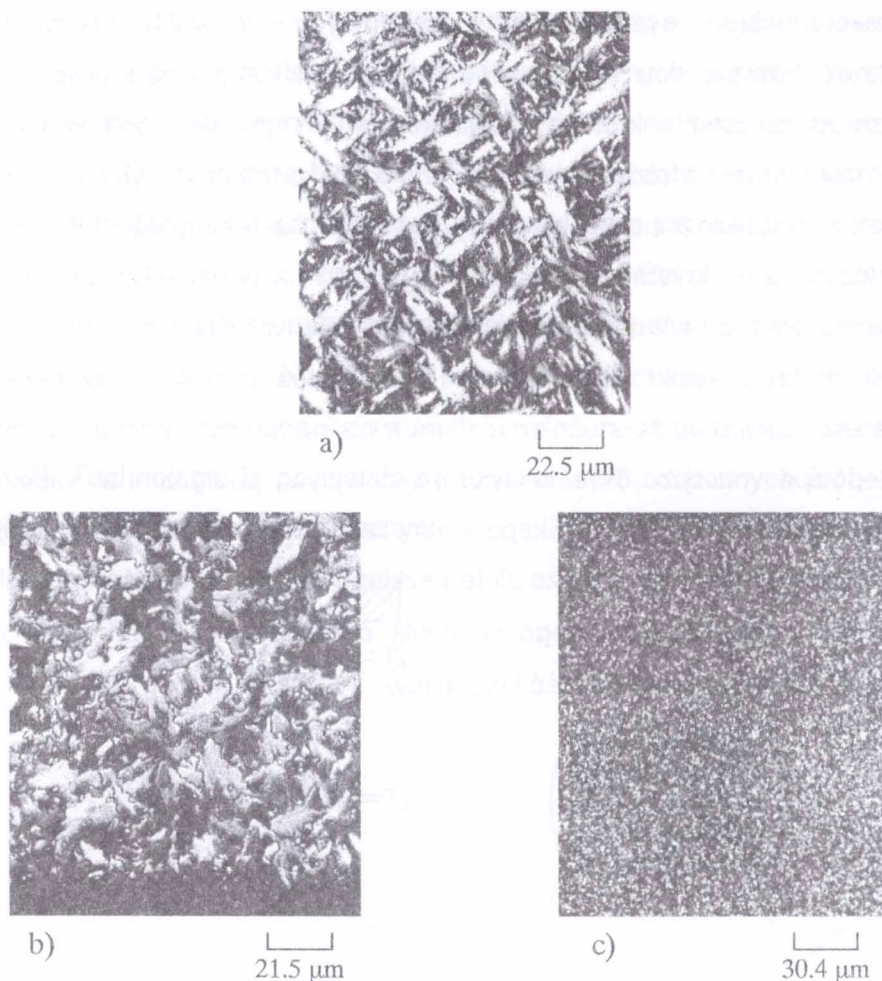
T_4 - termopara mierząca temperaturę próbki

($T_1 - T_4$) - termopary miedz - konstantan

Widok otrzymanego układu próbek

1 - podłoże, 2 - elektroda górna (aluminium), 3 - p-trójfenyl, 4 - elektroda górna (złoto)

Wielkość „ziaren” krystalicznych w otrzymanych warstwach była zależna od warunków procesu naparowywania takich jak: temperatura procesu (w różnych częściach komory sublimacyjnej), szybkości osadzania p-trójfenyli oraz od rodzaju podłoża, na które p-trójfenyl był nakładany. Analiza rysunku 3 pozwala na wyciągnięcie następującego wniosku - wielkość ziaren krystalicznych otrzymywanych na podłożu szklanym jest zależna od grubości nałożonej warstwy p-trójfenyli. Na rys.3c widać, że wielkość polikryształów jest mała. Spowodowane jest to szybkością odprowadzania ciepła z „gorących” molekuł p-trójfenyli krystalizujących na podłożu złotym. Rys. 4 obrazuje wpływ podłoża na wielkość polikryształów p-trójfenyli. Eksperyment ten przeprowadzono nakładając p-trójfenyl na chłodne podłoże złote i szklane (środkowa część fotografii). Szerokość podłoża szklanego wynosiła około 37 μm i jak widać ma decydujący wpływ na wielkość krystalitów.



Rysunek 3. Fotografie warstw p-trójfenyłu na podłożu szklanym a, b) i złotym c). Zdjęcie wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego w świetle przechodzącym przy skrzyżowanym analizatorze i polaryzatorze.

a) p-trójfenył na szkle BK-7

$T_1 = 301,4 \text{ K}$, $T_2 = 306,7 \text{ K}$, $T_3 = 403 \text{ K}$, $T_4 = 303 \text{ K}$, $p = 440$ razy, $d = 2,45 \text{ μm}$

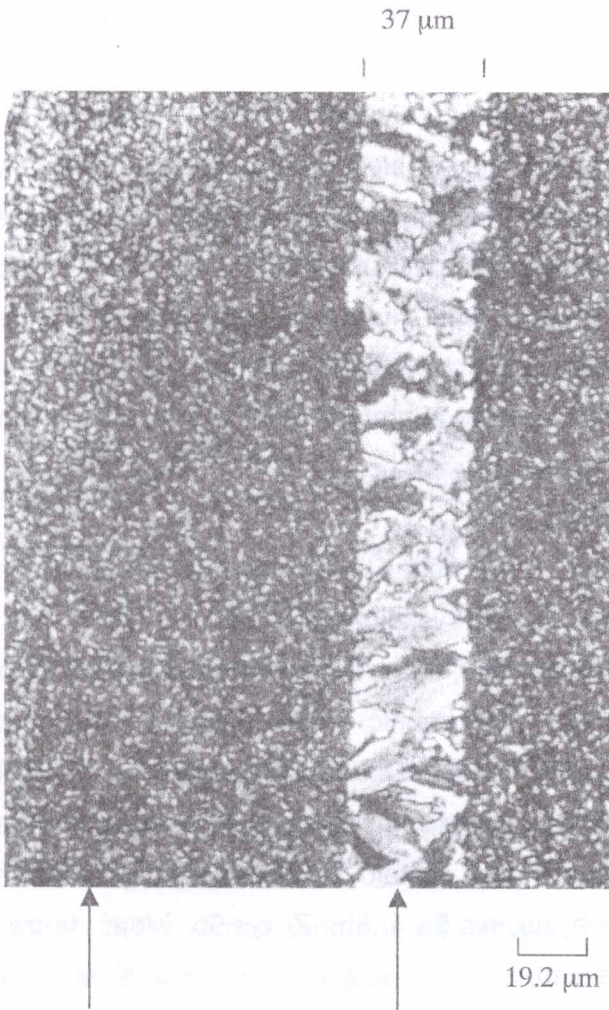
b) p-trójfenył na szkle BK-7 (widoczny brak warstwy)

$T_1 = 301,4 \text{ K}$, $T_2 = 307 \text{ K}$, $T_3 = 402,3 \text{ K}$, $T_4 = 303 \text{ K}$, $p = 460$ razy, $d = 12,5 \text{ μm}$

c) p-trójfenył na złocie

$T_1 = 301,1 \text{ K}$, $T_2 = 308 \text{ K}$, $T_3 = 383 \text{ K}$, $T_4 = 304 \text{ K}$, $p = 328$ razy, $d = 12,5 \text{ μm}$.

d - grubość warstwy, p. - powiększenie



PT/Au

$I \sim 36\text{A}$

$p = 10^{-6} \text{ Tr}$

$t = 17 \text{ min}$

$m = 0,11 \text{ g}$

PT/szkle

$T_1 = 301,4\text{K}$

$T_2 = 306,7\text{K}$

$T_3 = 402,3\text{K}$

$T_4 = 302,6\text{K}$

19.2 μm

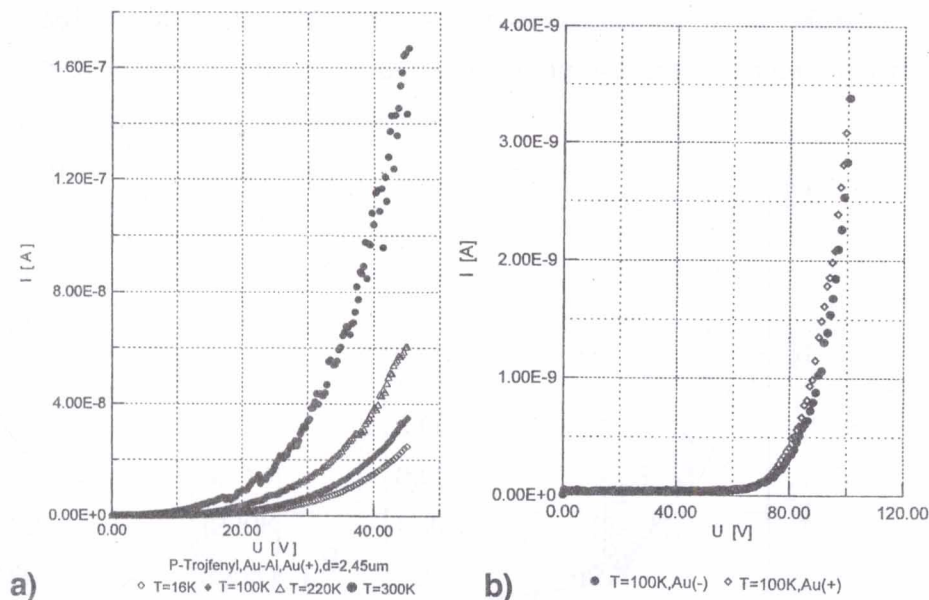
Powiększenie - 520

Rysunek 4. Fotografia warstwy p-trójfenylu w świetle spolaryzowanym (p-trójfenyl na złocie - małe wielkości kryształów).

Grubość badanych warstw polikrystalicznych p-trójfenyłu zawierała się w granicach od 2 μm do 15 μm . Pomiar przewodnictwa stałoprądowego związany był z pomiarem natężenia prądu płynącego przez warstwę (objętość materiału) między elektrodami ze złota i aluminium. Pomiaru takie prowadzono dla różnych polaryzacji elektrod w zakresie napięć od 0 do 200 V w różnych temperaturach (15 - 325 K). Taki szeroki zakres temperatur dla tego typu materiału zastosowano po raz pierwszy. Aparaturę do pomiaru przewodnictwa stałoprądowego przedstawiono w pracy [5]. Aktualnie jest to aparatura w pełni zautomatyzowana.

WYNIKI I DYSKUSJA

Analizując otrzymane wyniki dotyczące przewodnictwa stałoprądowego w polikrystalicznych cienkich warstwach p-trójfenyłu można dojść do wniosku, że w transporcie ładunku przez objętość tego materiału można wyodrębnić różne mechanizmy przewodnictwa. Charakter przewodnictwa zależy od wielkości pól elektrycznych, temperatury oraz polaryzacji elektrod. O przewodnictwie innym niż omowe informuje nas kształt charakterystyk prądowo-napięciowych przedstawionych na rys.5a i 5b. Z rys.5b widać także, że zmiana polaryzacji elektrod nie wpływa na charakter przewodnictwa. Zdecydowany wpływ na wartość prądu płynącego przez objętość ma temperatura próbki.



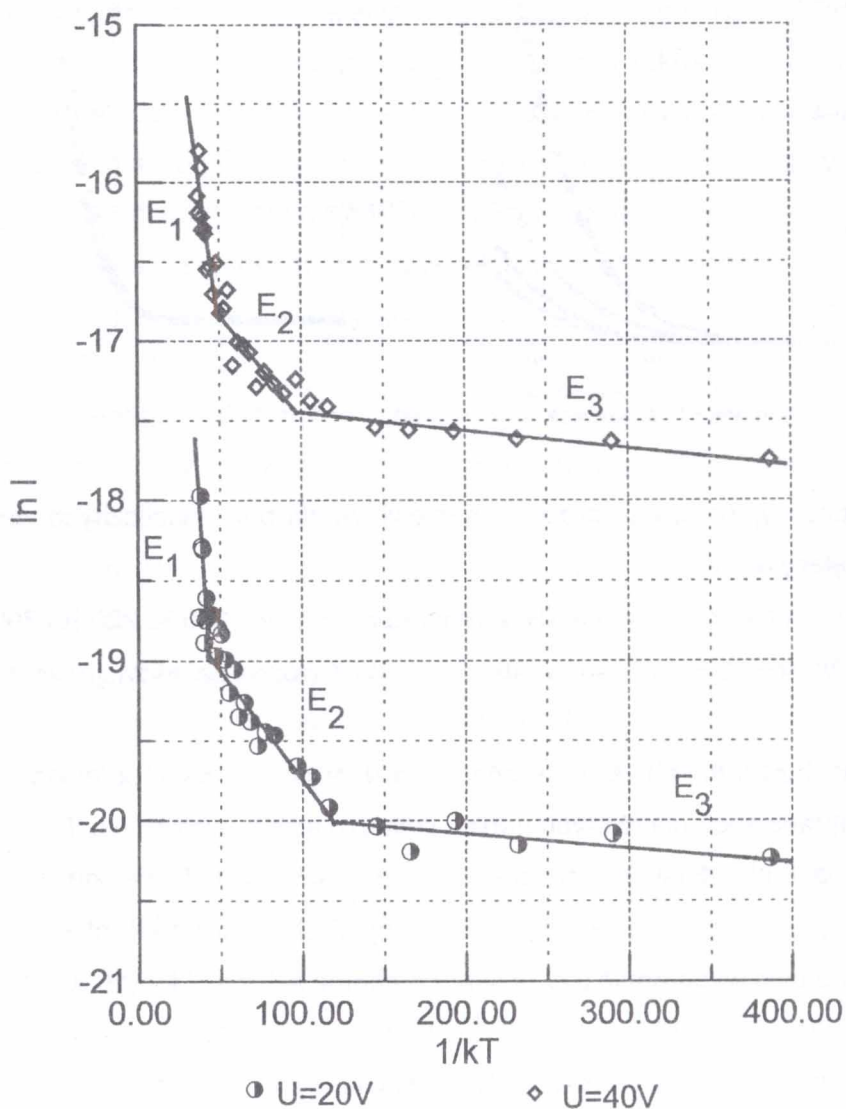
Rysunek 5. Zależność prądowo-napięciowa dla polikrystalicznych warstw p-trójfenyli:

Au-Al; Au(+), $d = 2,45 \mu\text{m}$ dla temperatur $T = 16 \text{ K}$, 100 K , 220 K i 300 K
 Au-Al; $d = 12,5 \mu\text{m}$, temperatura $T = 100 \text{ K}$ (różna polaryzacja elektrod)

Z zależności $\ln I = f(kT)^{-1}$ wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa stałoprądowego dla różnych napięć polaryzujących próbki - rys.6.

Tabela 1. przedstawia przykładowe energie aktywacji dla cienkiej warstwy polikrystalicznej p-trójfenyli ($d = 6,5 \mu\text{m}$). Z charakterystyk $\ln I = f(1/kT)$ można było wyodrębnić trzy obszary o energii aktywacji E_3 ($15 \text{ K} - 100 \text{ K}$), E_2 ($100 \text{ K} - 220 \text{ K}$) i E_1 ($180(220) \text{ K}$ do 320 K). Obszar E_3 odpowiada energii rzędu kT a przewodnictwo związane jest z hoppingiem ładunku poprzez stany zlokalizowane w obszarze defektów strukturalnych. Obszar E_2 daje energie od $0,01 \text{ eV}$ do około $0,06 \text{ eV}$ i przypada na zakres temperatur od 100 K do 220 K . W obszarze tym materiał badany zachowuje się jak półprzewodnik. Zakres temperatur od 200 K do 320 K

daje energie aktywacji rzędu od 0,1 eV do 0,7 eV, a sam proces przewodnictwa ma charakter metaliczny - rys.7.

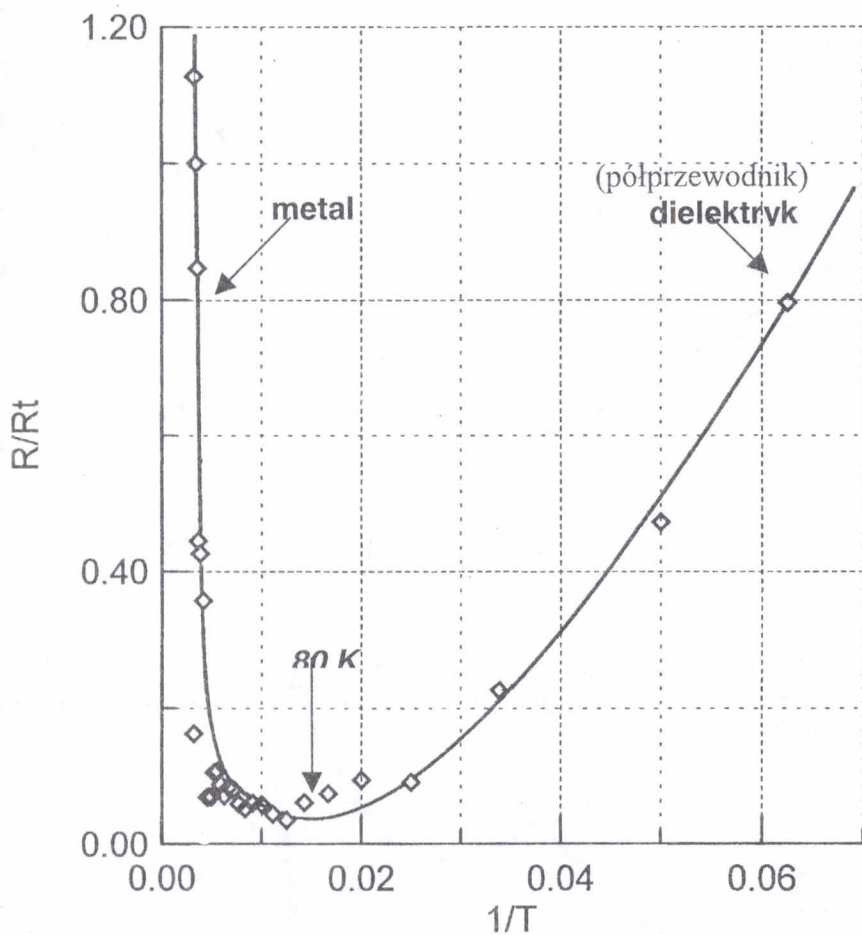


Rysunek 6. Zależność $\ln I = f(kT)^{-1}$ dla p-trójfenyłu przy $d = 2,45 \mu m$, Au-Al, Au(+) i różnych napięciach polaryzujących.

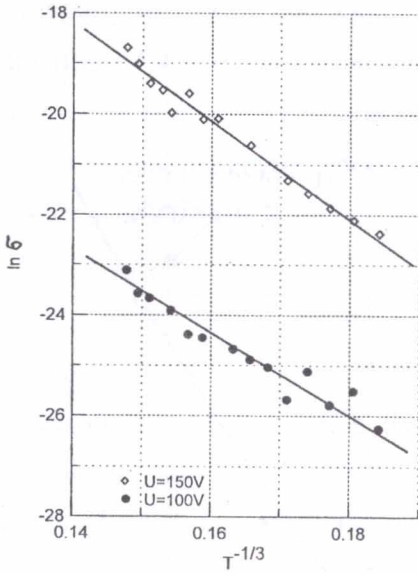
Tabela 1. Zestawienie energii aktywacji wyznaczonej z zależności $\ln I = f(1/kT)$ dla polikrystalicznego p-trójfenyłu ($d = 6,5 \mu\text{m}$; Au-Al.) przy różnych napięciach polaryzujących próbkę (10-180 V).

U[V]	E_1 [eV], Au(-)	E_2 [eV], Au(-)	E_1 [eV], Au(+)	E_2 [eV], Au(+)
	(180K - 320K)	(100K - 180K)	(180K - 320K)	(100K - 180K)
10	0,100	0,038	0,113	0,007
20	0,098	0,099	0,108	0,009
30	0,110	0,051	0,122	0,032
40	0,114	0,067	0,120	0,054
50	(220K - 320K)	(120K - 220K)	(220K - 320K)	(120K - 320K)
60	0,083	0,062	0,113	0,053
70	0,180	0,064	0,091	0,066
80	0,254	0,054	0,153	0,057
90	0,240	0,054	0,236	0,052
100	0,263	0,059	0,246	0,044
110	0,281	0,060	0,372	0,038
120	0,272	0,065	0,529	0,025
130	0,307	0,066	0,537	0,024
140	0,345	0,066	0,544	0,024
150	0,485	0,058	0,407	0,025
160	0,735	0,026	0,368	0,025
170	0,500	0,026	0,338	0,017
180	0,403	0,025	0,328	0,010
	0,308	0,025	0,185	0,009

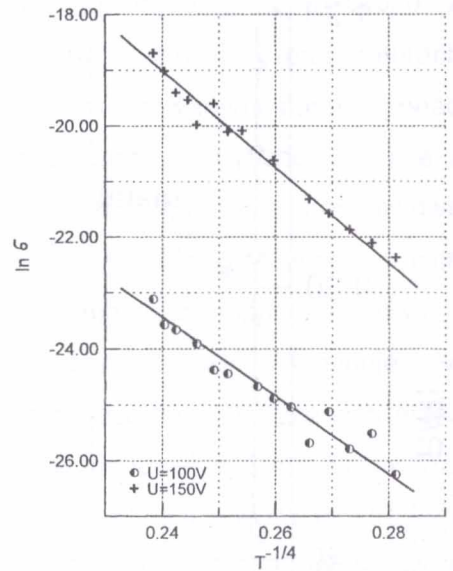
Transport nośników ładunku, którego koncentrację wyznaczono z zależności $I = f(U^2/d^3)$ ($n = 0,4-0,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$) w niskich temperaturach odbywa się w drodze przeskoków między zlokalizowanymi stanami ponad barierami potencjalnymi obniżonymi przez pole elektryczne, zgodnie z zależnością Poole'a-Frenkela. Za hoppingiem przemawiają prostoliniowe charakterystyki $\ln \sigma = f(T^{-1/3})$ i $\ln \sigma = f(T^{-1/4})$. Jak widać z tych charakterystyk (rys.8) mamy tutaj do czynienia z hoppingiem dwu- i trójwymiarowym [6,7]. Mechanizm przeskokowy dominuje w temperaturach poniżej 100 K (rys.6). Wysokość barier obniżanych przez pole elektryczne (przykładane do elektrod napięcie) przemawia za tym, że udział objętości materiału w transporcie ładunku między elektrodami jest znaczny - efekt Poole'a-Frenkela. Charakterystyczna dla zjawisk Poole'a-Frenkela jest zależność liniowa $\ln I = f(U)^{1/2}$ - rys.9 oraz zależność $\log(I d^2/U^2) = f(1/T)$ - rys.10, z której to można wnioskować, że tunelowanie ładunku między stanami pułpkowymi związanymi z efektami strukturalnymi [7, 8]



Rysunek 7. Zależność $R/R_T = f(T^{-1})$ dla prostoliniowej warstwy p-trójfenyłu o grubości $d=6,5\mu\text{m}$. i $U=180\text{V}$, Au-Al., Au(-), R_T - dla temperatury $T=295\text{K}$.

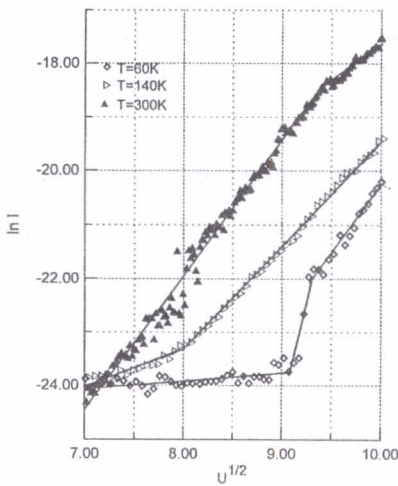


a)

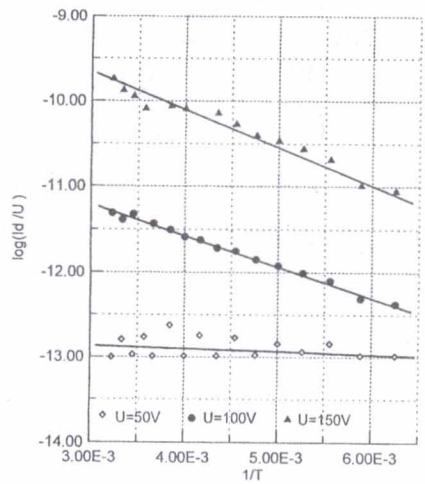


b)

Rysunek 8. Zależność logarytmu przewodnictwa od $T^{-1/3}$ i $T^{-1/4}$ dla polikrystalicznych warstw p-trójfenu o grubości $d=8,5\mu\text{m}$. przy układzie elektrod Au-Al., Au(-).

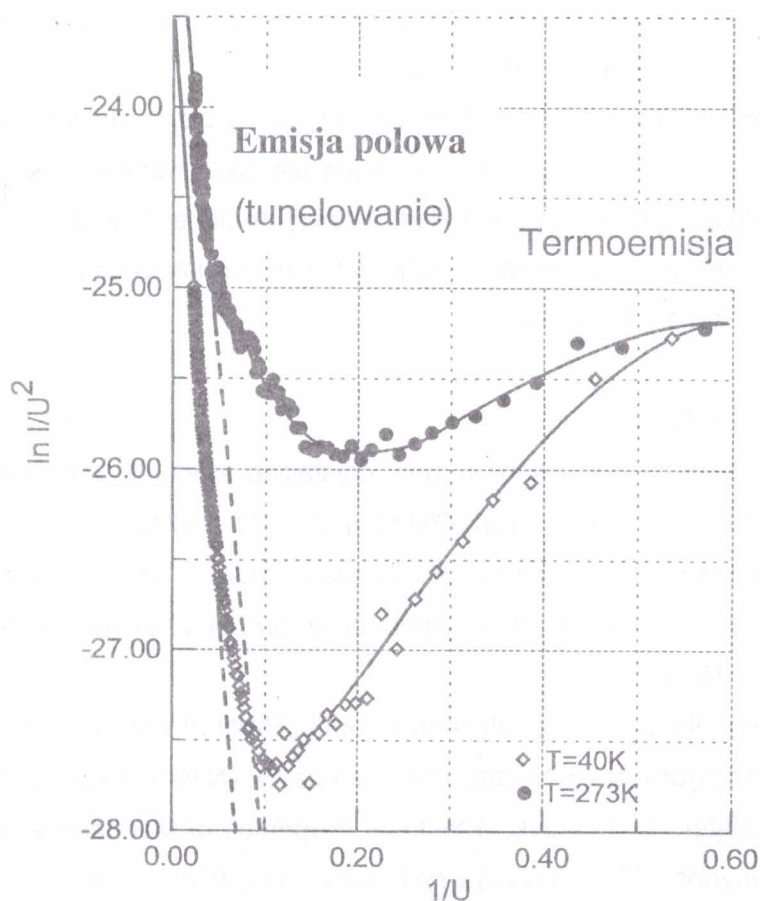


Rysunek 9. Zależność $\log I = f(U^{1/2})$ dla p-trójfenu o $d=12,5\mu\text{m}$. przy Au-Al., Au(-)



Rysunek 10. Zależność $\log(I^2/U^2) = f(1/T)$ dla p-trójfenu o $d=8,5\mu\text{m}$. przy Au-Al., Au(+)

Wprowadzenie nośników ładunku z elektrod w obszar badanego materiału odbywa się w poprzez termoemisję i emisję polową - rys.11. Udział emisji polowej z dominującym udziałem tunelowania ładunku z elektrody do p-trójfenyłu maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zależność przedstawiona na rys.11 nazywana jest wykresem Fowlera-Nordheima i obrazuje udział powierzchni i kontaktu badanego materiału z elektrodami metalowymi w sposobie wprowadzenia ładunku z elektrod do obszaru badanego materiału [7].



Rysunek 11. Zależność Fowlera-Nordheima dla p-trójfenyłu o $d=2,45\mu$ przy Au-Al., Au(+).

WNIOSKI

W materiale polikrystalicznym badanym w szerokim zakresie temperatur i pól elektrycznych nie można mówić o jednym mechanizmie przewodnictwa.

Wprowadzenie ładunku elektrycznego do obszaru badanego materiału zachodzi w drodze emisji polowej (tunelowanie) z elektrody metalowej (wysokie pola elektryczne i niskie temperatury).

W polach elektrycznych o małym natężeniu i wraz ze wzrostem temperatury pomiaru uwidacznia się proces termoemisji z elektrod do obszaru badanego materiału.

Dominującym mechanizmem transportu ładunku przez obszar badanego materiału jest hopping dwu- i trójwymiarowy widoczny w niskich temperaturach i małych polach elektrycznych (małe energie aktywacji).

W procesie przewodzenia warstw p-trójfenyłu istotne znaczenie ma zjawisko Poole'a-Frenkela.

LITERATURA

1. N.F. Mott, „Conduction in non crystalline systems - non - ohmic behavior and switching”, *Phil.Mag.* 24, 911 (1971)
2. V. Voegelé, S. Kalbitzer, K. Boring, „Observation of correlation effects in the hopping transport in amorphous silicon”, *Phil.Mag.B*, 52(2), 153 (1985)
3. T. Penkala, *Zarys krystalochemii*, tom II, PWN Warszawa (1972)
4. A.I. Kitajgorodski, *Kryształy molekularne*, PWN Warszawa (1976)
5. J. Świątek, S. Tkaczyk, "Electrical Properties of Manganese and Iron Porphyrins", *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 228, 195 (1993)
6. A. Lipiński, W. Mycielski and J. Świątek, „Charge Carrier Transport and DC Conductivity in thin Polycrystalline p-terphenyl Films, *J.Phys.Chem.Solids*, 41, 455 (?????)

7. S.W. Tkaczyk, „Electrical conduction in thin polymer films doped by p-phenyls” , *Electron Technology*, 29(2/3), 232 (1996)
8. E. Staryga and J. Świątek, „The Electrical Conductivity in Thin Polycrystalline p-terphenyl Films”, *Thin Solid Films*, 56, 311 (1979)