

Józef ŚWIĄTEK

Przewodnictwo elektryczne polikrystalicznych warstw p-fenyli

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań przewodnictwa elektrycznego polikrystalicznych warstw p-fenyli (p-terfenylu, p-quaterfenylu, p-quiuefenylu i p-sexifenylu).

Stwierdzono, że uzyskane wyniki można, w przypadku warstw o grubościach poniżej 3 μm , zinterpretować w oparciu o model hoppingu aktywnego kontrolowanego przez pułapki. Określono wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na bariery potencjalne otaczające poziomy zlokalizowane.

Wyniki uzyskane dla warstw o grubościach powyżej 3 μm zinterpretowano wykorzystując teorię prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym z udziałem efektów powierzchniowych.

1. Wstęp

Kryształy molekularne, tworzone głównie przez substancje organiczne, stanowią najliczniejszą grupę kryształów występujących w przyrodzie. Odległość atomów wodoru należących do różnych cząsteczek tego samego kryształu jest ponad dwukrotnie większa niż odległość tych atomów od związanych z nimi chemicznie atomów węgla. Podobnie wygląda sytuacja z atomami węgla. Wynika z tego, że energia wewnątrzcząsteczkowych wiązań atomów jest znacznie większa od energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Te słabe oddziaływania powodują, że struktura elektronowa cząsteczek podczas tworzenia się kryształu pozostaje praktycznie bez zmian. Elektrony π są zgrupowane wokół atomów węgla, przy czym ich koncentracja maleje bardzo szybko wraz ze wzrostem odległości od atomu węgla, osiągając wartość zerową poza granicami cząsteczki. Powoduje to brak wymiany elektronów między sąsiednimi molekułami. Jest to chyba najważniejsza cecha kryształów molekularnych, decydująca o ich własnościach elektrycznych i powodująca, że nie można stosować tradycyjnego opisu własności tego typu ciał stałych opartego na jednoelektronowym przybliżeniu teorii pasmowej.

Celem pracy jest określenie mechanizmu przewodnictwa elektrycznego szeregu homologicznego p-fenyli, stanowiących bardzo wygodny model do opisu własności fizycznych polimerów. Z drugiej strony badane materiały mają interesujące własności elektryczne (np. wykazują własności przełączające). Powoduje to, że problematyka poruszana w niniejszej pracy jest aktualna zarówno ze względów czysto poznawczych, jak i aplikacyjnych.

W celu określenia mechanizmu przewodnictwa elektrycznego badanych materiałów w postaci cienkich polikrystalicznych warstw i w temperaturach przede wszystkim poniżej pokojowej, wykorzystano kilka technik pomiarowych. Badano zależność przewodnictwa elektrycznego od napięcia, temperatury i grubości warstw w możliwie szerokim przedziale zmian wartości tych wielkości.

2. Przewodnictwo elektryczne w strukturach nieuporządkowanych

W niskich temperaturach i cienkich warstwach proces przewodzenia może zachodzić poprzez przeskoki nośników ładunku między stanami zlokalizowanymi (tzw. hopping). Jeśli funkcje falowe sąsiednich stanów nakładają się w dostatecznym stopniu, to istnieje różne od zera prawdopodobieństwo tunelowania nośników między nimi (tzw. hopping bezaktywacyjny). W tym przypadku przewodnictwo powinno w dużym stopniu zależeć od natężenia pola elektrycznego i prawie nie zmieniać się ze zmianą temperatury. Jeśli natomiast stopień nakładania się funkcji falowych jest mały, to transport może odbywać się jedynie przy jednoczesnym wzbudzeniu nośników. Wzbudzenie to odbywa się najczęściej z udziałem fononów. Nośnik, pochłaniając jeden lub kilka fononów, może uzyskać energię wystarczającą do przejścia ponad barierą potencjalną oddzielającą sąsiednie poziomy. W tym przypadku hopping ma charakter aktywacyjny i przewodnictwo zależy od temperatury (Rys. 1a).



Rys. 1 Schematyczny obraz ruchu hoppingowego nośnika ładunku a) hopping aktywowany, b) hopping bezaktywacyjny

W słabych polach elektrycznych i w niskich temperaturach możliwe będą tylko przeskoki między poziomami o tej samej lub zbliżonej energii

(Rys. 1b). Z tego względu przewodnictwo nie zależy od rozkładu gęstości stanów, a jego zależność od temperatury dana jest przez tzw. prawo Motta. Ze względu na słabe pola elektryczne i ich niewielki wpływ na barierę potencjalne oddzielające sąsiednie stany zlokalizowane, przewodnictwo elektryczne spełnia prawo Ohma. Publikowane dane doświadczalne pozwalają wnioskować, że dotyczy to pól o wartościach natężeń mniejszych od około 10^3 V/cm (10^5 V/m).

W ostatnich latach coraz wyraźniej zarysował się problem przewodnictwa hoppingowego w silnych polach elektrycznych. Związane jest to z tym, że większość prac eksperymentalnych z lat sześćdziesiątych poświęcona była hoppingowi z udziałem domieszek leżących w pobliżu pasma przewodnictwa i walencyjnego. Zwiększenie natężenia pola elektrycznego prowadziło w tym przypadku do szybkiej jonizacji domieszek, przy czym przewodnictwo traciło charakter hoppingowy. W latach siedemdziesiątych rozpoczęto badania silnie skompensowanych półprzewodników krystalicznych i polikrystalicznych, w których we względnie niskich temperaturach nośniki zajmują głębokie stany domieszkowe. W przypadku kryształów poziom Fermiego leży wówczas na tyle daleko od bliższego pasma, że zapewnia to szeroki przedział pól, w których możliwe staje się obserwowanie nieomowego przewodnictwa hoppingowego.

W materiałach amorficznych zamiast przerwy wzbronionej istnieje obszar z małą, ale różną od zera gęstością stanów. Poziom Fermiego leży w pobliżu środka tego obszaru, a funkcje falowe nośników nakładają się jedynie w niewielkim stopniu w jego pobliżu. W związku z tym stany te mają charakter stanów zlokalizowanych. W ten sposób diagramy energetyczne silnie skompensowanych półprzewodników krystalicznych i materiałów amorficznych są bardzo podobne. Dzięki temu materiały amorficzne i drobnokrystaliczne są dogodnymi obiektami do obserwacji nieomowego przewodnictwa hoppingowego w szerokim przedziale pól elektrycznych i natężeń prądów.

Czynione próby znalezienia funkcyjnej zależności natężenia prądu od napięcia nie opisują jeszcze dostatecznie dobrze uzyskiwanych danych eksperymentalnych. Na przykład Mott dla silnych pól elektrycznych otrzymał przewodnictwo niezależne od temperatury i zmieniające się z natężeniem pola zgodnie z następującym równaniem:

$$I(E) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{E^{3/4}} \right\} \quad (1)$$

Wynik ten został zakwestionowany przez Szklowskiego [1], który zaproponował w przypadku hoppingu bezaktywacyjnego:

$$I(E) \propto \exp \left\{ -\left(\frac{E_0}{E} \right)^{1/4} \right\} \quad (2)$$

gdzie $E_0 = \frac{\gamma \cdot T_0}{ea}$, γ jest tutaj współczynnikiem o wartości rzędu jedności, T_0 ma ten sam sens co w równaniu Motta.

Rozważania Hilla [2] uwzględniające wpływ temperatury na przewodnictwo hoppingowe w silnych polach elektrycznych doprowadziło go do następującego rezultatu:

$$j = \sigma_0 \cdot E \exp \left\{ \frac{eER(T)}{T} \right\} = \sigma_0 E \exp \left\{ \frac{eE \cdot a \cdot T_0}{T^{3/4}} \right\} \quad (3)$$

gdzie $R(T)$ jest zależną od temperatury długością skoku nośnika. Zależność tę uzyskał Hill przy założeniu, że nośnik skacze głównie w kierunku pola, co nie zawsze jest słuszne.

Rezultaty Szklowskiego [3, 4] wykorzystujące w hoppingu niektóre założenia teorii ruchu perkolacyjnego, opisują charakterystykę prądowo-napięciową przewodnictwa hoppingowego poniższą zależnością:

$$I = I_0 \cdot \exp \frac{b \cdot E^{1/4+v}}{KT} \quad (4)$$

gdzie $b = (CeV_0)^{1/4+v}$, C jest stałą rzędu 0,25 $v \approx 0,9$ jest współczynnikiem korelacji, a V_0 amplitudą zaniku potencjału wokół stanu zlokalizowanego. Przyjęcie $v=1$ daje typową dla zjawiska Poole'a-Frenkela zależność natężenia prądu od natężenia pola elektrycznego, różniącą się tylko współczynnikiem w wykładniku.

Mechanizm Poole'a-Frenkela opracowany był dla materiałów krystalicznych, lecz bardzo często wykorzystywany jest przy interpretacji danych eksperymentalnych uzyskanych przy badaniu warstw polikrystalicznych, oczywiście po odpowiedniej modyfikacji. Np. Simmons [5] wykazał, że efekty Poole'a-Frenkela mogą być obserwowane nie tylko wówczas, gdy w materiale istnieją naładowane pułapki, ale także wtedy, gdy w przewodnictwie udział biorą stany donorowe i neutralne pułapki. Dla różnych koncentracji donorów i pułapek określił on położenie poziomu Fermiego i otrzymał równanie na przewodnictwo następującej postaci:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left\{ \frac{\beta_{PF}}{kT} \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2} \right\} \quad (5)$$

gdzie $\beta_{PF} = \frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}$ jest współczynnikiem Poole'a-Frenkela, d -grubością próbki, a U przyłożonym napięciem. Jeśli uwzględnić obecność centrów akceptorowych, równanie 5 można zapisać następująco:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left\{ \frac{\beta_{PF}}{kT} \left(\frac{u}{d} \right)^{1/2} \right\} \quad (6)$$

gdzie r nosi nazwę współczynnika kompensacji i może być znalezione przez porównanie teoretycznego i eksperymentalnie znanego współczynnika Poole'a-Frenkela.

Przy założeniu, że nośniki są zapuławkowane przez najbliższe, w kierunku pola, centrum, tzn. przemieszczenie nośnika jest niezależne od natężenia pola, charakterystyka prądowo-napięciowa określona jest poniższą zależnością:

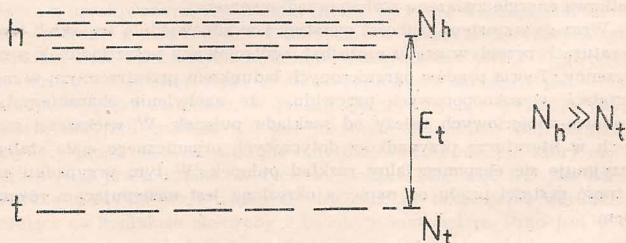
$$j = j_0 \frac{kT}{\beta_{PF} \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2}} \cdot \exp \left\{ \frac{\beta_{PF}}{kT} \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2} \right\} \quad (7)$$

Jeśli natomiast czas życia nośników swobodnych jest niezależny od natężenia pola elektrycznego, to

$$j = j_0 \left(\frac{\beta_{PF}}{kT} \right) \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2} \cdot \exp \left\{ \frac{\beta_{PF}}{kT} \left(\frac{U}{d} \right)^{1/2} \right\} \quad (8)$$

Jak widać z wyżej przedstawionych relacji, w przypadku przepływu prądu kontrolowanego przez mechanizm Poole'a-Frenkela $\ln I$ powinien być liniową funkcją $U^{1/2}$ oraz $d^{-1/2}$. Podobnie powinna zależeć od napięcia energia aktywizacji przewodnictwa.

Na tym tle do opisu danych eksperymentalnych, w których $j=f(E^{1/2})$ rozsądnym wydaje się przyjęcie modelu, w którym przewodnictwo w warstwach amorficznych i polikrystalicznych odbywa się poprzez przeskokki nośników między stanami zlokalizowanymi oddzielonymi od siebie barierami potencjalnymi, których wysokość zmienia się z natężeniem pola elektrycznego podobnie jak to jest w efekcie Poole'a-Frenkela. Stosunkowo łatwo jest też uwzględnić w tym modelu obecność stanów głębokich, o mniejszej gęstości, spełniających podobną rolę jak pułapki w modelu pasmowym półprzewodnika. Byłyby to hopping kontrolowany przez pułapki, który to opis był sugerowany przez Pfistera i Scherra do opisu dyspersyjnego ruchu ładunku [6].



Rys. 2 Diagram energetyczny hoppingu kontrolowanego przez pułapki. h - stany hoppingowe, N_h — gęstość stanów hoppingowych, t — głębokie stany (pułapki), N_t — gęstość stanów pułapkowych, E_t — energetyczna głębokość stanów pułapkowych.

Zastanówmy się nieco dokładniej nad tego typu modelem przewodnictwa. Schematyczny diagram energetyczny wyjaśniający ideę przedstawia Rys. 2.

Hopping odbywa się między stanami h o gęstości N_h z energią aktywacji E_h . Przez energię aktywacji w tym przypadku należy rozumieć wysokość bariery potencjalnej oddzielającej stany zlokalizowane. Możliwe są także przejścia z pułapek t do stanów h z energią aktywacji E_t . Jeśli $E_t > E_h$, to wówczas czas przeskoków τ_t ze stanów t do h jest dużo większy od czasu τ_h przeskoku między stanami h . Jeśli $N_h \geq N_t$, to na transport nośnika wpływają przede wszystkim stany hoppingowe h , a udział energii aktywacji E_t w transporcie zależy od stosunku N_h/N_t . Obecność pułapek t powoduje, że przemieszczenie nośnika jest zależne zarówno od N_h jak i od N_t oraz od natężenia pola elektrycznego, mimo że funkcja rozkładu jest taka sama jak pod nieobecność pułapek t . Obecność pułapek t powoduje, że na skutek możliwych przejść $h \rightleftharpoons t$ (oprócz przejść typowo hoppingowych $h \rightarrow h$) energia aktywacji zmienia się, a zmiana ta zależy od udziału t w transporcie, np. od stosunku N_h/N_t . Ponieważ $N_h \geq N_t$, to dyspersja czasów τ_t wywołana fluktuacją odległości najbliższych sąsiadów jest taka sama jak dyspersja τ_h w przypadku hoppingu bez pułapek. Sugeruje to, że obecność stanów t nie powoduje widocznych zmian dyspersji przemieszczającej się paczki nośników, a ponieważ $E_{th} > E_{hh}$, to $\tau_t > \tau_h$. Można więc stany pułapkowe t traktować jako stany o głębokości $E_t = \Delta E - E_h$ poniżej „pasma” przewodzenia, gdzie ΔE jest energetycznym rozrzutem stanów hoppingowych.

Prezentowane tutaj rozumowanie jest oczywiście bardzo przybliżone. Poprawne rozważania dotyczące uwzględnienia obecności pułapek w hoppingu muszą wziąć pod uwagę w funkcji rozkładu paczki nośników dodatkową energię związaną z nieuporządkowaniem.

Wraz ze wzrostem grubości warstwy i w odpowiednio wysokich temperaturach przepływ prądu może być kontrolowany przez ładunek przestrzenny. Teoria prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym w materiałach wysokooporowych przewiduje, że nachylenie charakterystyk prądowo-napięciowych zależy od rozkładu pułapek. W większości znanych w literaturze przypadków dotyczących organicznego ciała stałego przyjmuje się eksponencyjalny rozkład pułapek. W tym przypadku zależność gęstości prądu od napięcia określona jest następującym równaniem:

$$j = N_{cv} \cdot e \cdot \mu \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 l}{e N_t (1+1)} \right)^1 \left(\frac{2l+1}{1+1} \right)^{1+1} \cdot \frac{U^{1+1}}{d^{2l+1}} \quad (9)$$

gdzie N_{cv} jest efektywną gęstością stanów w pasmie przewodnictwa lub walencyjnym, ϵ_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni, ϵ stałą dielek-

tryczną materiału, μ ruchliwością swobodnych nośników, N_t gęstością pułapek (liczbą pułapek przypadającą na jednostkę objętości), U przyłożonych napięciem, d grubością próbki, $l = T_c/T$.

Nachylenie wysokonapięciowej części charakterystyki $\lg I - \lg U$ wynosi $b = T_c/T + 1$. T_c jest tzw. „temperaturą charakterystyczną” rozkładu pułapek.

Wartość napięcia krytycznego, przy którym prąd wzrasta bardzo szybko przy niewielkich zmianach napięcia, związane jest z gęstością pułapek N_t następującym wyrażeniem (7):

$$U_{TFL} = \frac{ed^2}{\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{9}{8} \cdot \frac{N_t^b}{N_c} \left(\frac{b+1}{b} \right)^b \cdot \left(\frac{b+1}{2b+1} \right)^{b+1} \right]^{(b+1)^{-1}} \quad (10)$$

W przypadku, gdy $b \rightarrow \infty$ równanie to przybiera poniższą postać:

$$U_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (11)$$

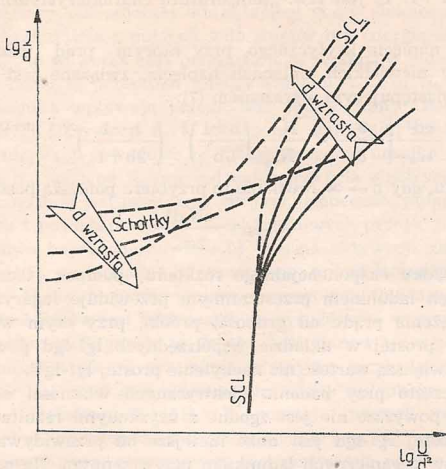
W przypadku eksponencjalnego rozkładu pułapek teoria prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym przewiduje logarytmiczną zależność natężenia prądu od grubości próbki, przy czym współczynnik kierunkowy prostej w układzie współrzędnych $\lg I - \lg d$ powinien mieć dwukrotnie większą wartość niż nachylenie prostej $\lg I - \lg U$.

Bardzo często przy badaniu elektrycznych własności organicznych ciał stałych powyższe nie jest zgodne z uzyskanymi rezultatami, a nachylenie prostej $\lg I - \lg d$ jest dużo mniejsze od przewidywanego przez teorię prądów organicznych ładunkiem przestrzennym. Na podobne kłopoty napotyka się także przy interpretacji niskich wartości iloczynu $N_c \mu$ uzyskiwanych w przypadku organicznego ciała stałego. Niezgodność teorii z uzyskiwanymi rezultatami można wyjaśnić własnościami kontaktu elektrody z materiałem. W określonych polach elektrycznych odpowiednia ilość swobodnych nośników wstrzykiwana jest z elektrody do materiału i charakterystyka prądowo-napięciowa określona jest własnościami objętości materiału. W polach elektrycznych o wysokich natężeniach, lub jeśli kontakt nie jest idealnym kontaktem wstrzykującym, płynący przez materiał prąd ma mniejszą wartość niż ten, który mógłby przepłynąć przez próbkę. W tych warunkach zależność $I-U$ jest kontrolowana nie tylko przez własności objętości, ale także przez warunki istniejące na kontakcie elektrody z badanym materiałem. Prąd jest w dalszym ciągu kontrolowany przez ładunek przestrzenny, ale jego zależność od grubości materiału jest słabsza od przewidywanej przez teorię prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym. Murgatroyd [8] wykazał, że przy elektrodzie o ograniczonej zdolności emisyjnej zależność natężenia prądu od napięcia może być opisana następującym równaniem:

$$\frac{I}{d} = \frac{A}{d} \left[\exp B \cdot d^{1/2} \left(\frac{U}{d^2} \right)^{1/4} \right] \quad (12)$$

gdzie A i B są stałymi.

Wpływ elektrody na kształt charakterystyki I — U przedstawia Rys. 3.



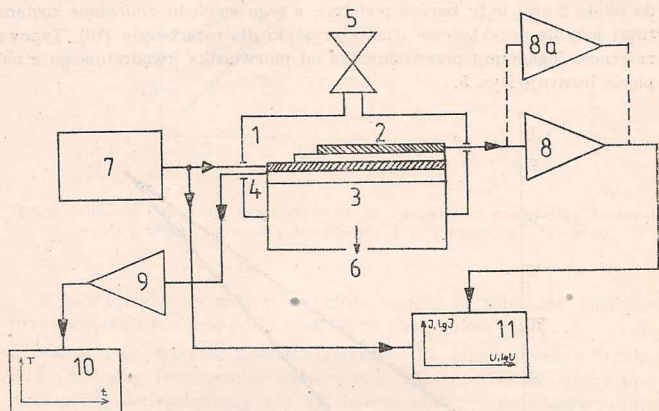
Rys. 3 Wpływ efektu Schottky'ego na prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym w układzie zaproponowanym przez Murgatroyda (8).

Oslabienie zależności natężenia prądu od grubości można także wytłumaczyć zgodnie z teorią prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym, jeśli parametr l w równaniu 9 traktować jako parametr nieuporządkowania. Wzrost liczby pułapek lub dyslokacji może spowodować tendencję l do zmniejszania wartości [9], jednakże efekt ten nie tłumaczy obserwowanej często potęgowej zależności prądu od napięcia i grubości typu $j = f \left(\frac{U}{d} \right)^n$.

3. Część eksperymentalna.

Do badań używano próbek przygotowanych metodą sublimacji próżniowej w próżni 10^{-5} tora. Na wcześniej naparowaną na podłoże szklane elektrodę kolektorową nanoszono warstwę materiału organicznego,

a następnie elektrodę górną. W ten sposób otrzymywano struktury o powierzchni $0,16 \text{ cm}^2$ i grubościach od około tysiąca angstromów do kilku mikrometrów. Jako materiału elektrod używano aluminium i złota. Odpowiedni materiał organiczny (p-terfenyl, p-quaterfenyl, p-quinquefenyl, p-sexifenyl) naparowywano z tygla kwarcowego z szybkością około 5 \AA/s . Przez odpowiednie maskowanie i geometrię układu w jednym cyklu technologicznym otrzymywano warstwy o różnych grubościach. Grubość naparowywanego materiału organicznego mierzono przy użyciu mikroskopu interferencyjnego MIN-4 o dokładności $\pm 50 \text{ \AA}$.



Rys. 4 Schemat układu do pomiaru przewodnictwa elektrycznego. 1 — kriostat próżniowy, 2 — próbka, 3 — grzejnik, 4 — termopara, 5 — zawór próżniowy, 6 — wlot ciekłego azotu, 7 — generator funkcyjny ze wzmacniaczem, 8 — elektrometr z przystawką logarytmującą, 8a — pikoamperomierz cyfrowy, 9 — wzmacniacz termoparowy, 10 — rejestrator temperatura — czas, 11 — rejestrator $\log I-U$ lub $\log I-\log U$.

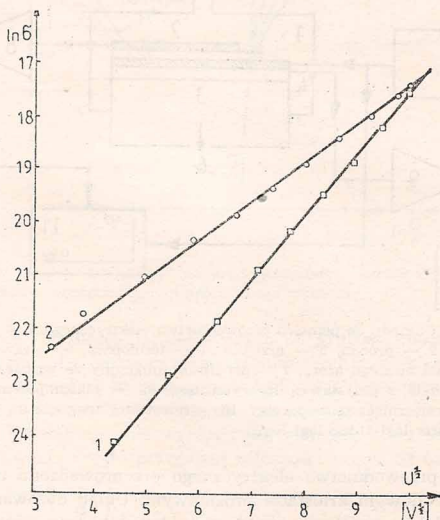
Pomiary przewodnictwa elektrycznego przeprowadzono umieszczając próbki w metalowym kriostacie próżniowym. Układ dozowania ciekłego azotu pozwalał na uzyskanie praktycznie dowolnej temperatury w przedziale od 85 do 273 K. Temperatury powyżej 273 K zapewniano przez ogrzewanie stolika, na którym umieszczony był badany obiekt. Kontrolę stałości temperatury lub jej zmiany przeprowadzono za pomocą rejestratora ze wzmacniaczem. Natężenie prądu mierzono za pomocą elektrometru z przekształtnikiem logarytmicznym, sprzężonym z rejestratorem

X-Y. Jako źródło napięcia wykorzystywano generator funkcji ze wzmacniaczem własnej konstrukcji. Układ pomiarowy (Rys. 4) umożliwił rejestrowanie zależności logarytmu natężenia prądu od napięcia lub logarytmu napięcia, względnie od temperatury.

3.1. Wyniki badań i ich dyskusja

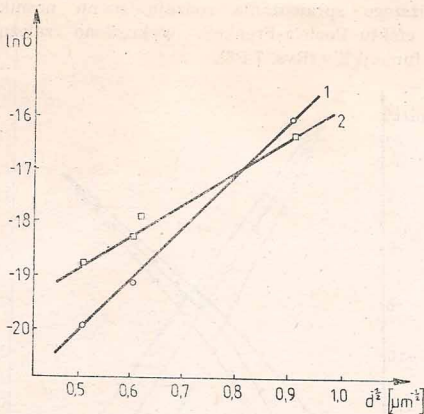
3.1.1. Przewodnictwo elektryczne warstw o grubościach poniżej 3 μm

Zależność natężenia prądu od napięcia i temperatury dla wszystkich badanych materiałów w omawianym przedziale grubości (od około 0,3 do około 3 μm) były bardzo podobne, z tego względu omówione zostaną tutaj jedynie przykładowe charakterystyki dla p-terfenylu [10]. Typową zależność logarytmu przewodnictwa od pierwiastka kwadratowego z napięcia ilustruje Rys. 5.



Rys. 5 Zależność logarytmu przewodnictwa od pierwiastka kwadratowego z napięcia dla warstw p-terfenylu. 1 — $d=2,6 \mu\text{m}$, $T=113\text{K}$, 2 — $d=2,6 \mu\text{m}$, $T=298\text{K}$.

Na Rys. 6 widzimy zależność logarytmu przewodnictwa od grubości próbki.



Rys. 6 Zależność logarytmu przewodnictwa od odwrotności pierwiastka kwadratowego z grubości dla warstw p-terfenylu. 1 — $T=113\text{K}$, 2 — $T=298\text{K}$.

Z powyższych rysunków wyraźnie widać, że zależność logarytmu przewodnictwa zarówno od $U^{1/2}$ jak i $d^{-1/2}$ jest liniowa.

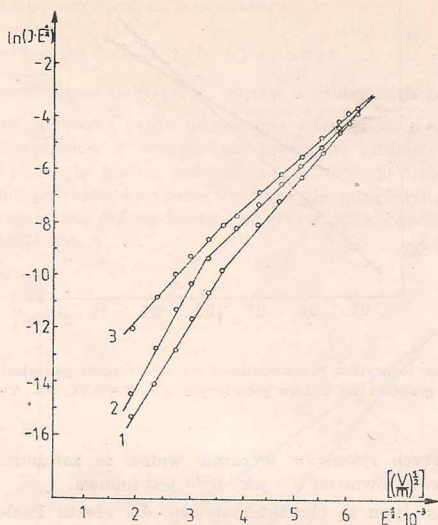
Przebiegi tego typu są charakterystyczne dla efektu Poole'a-Frenkela [11]. Obliczony teoretycznie współczynnik Poole'a-Frenkela (przy przyjęciu stałej dielektrycznej 3,5) był bardzo zbliżony do obserwowanego doświadczalnie. Przykładowe wartości ilustruje Tabela I. Niewielkie różnice między tymi wartościami mogą być uwarunkowane obecnością zarówno stanów donorowych, jak i akceptorowych, lub niejednorodnością pola elektrycznego w próbce.

Teoretyczne i eksperymentalne wartości współczynnika Poole'a-Frenkela

Tabela I

grubość warstwy	Temp.	$\left(\frac{\beta_{PF}}{kT}\right)_{\text{exp}}$	$\left(\frac{\beta_{PF}}{kT}\right)_{\text{teor.}}$
μm	K	$\text{m}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$	$\text{m}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$
2,6	298	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
1,7	298	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
1,9	298	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

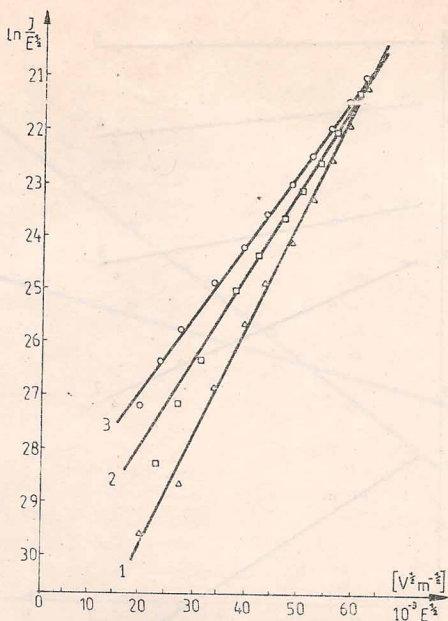
Celem bliższego sprawdzania rodzaju ruchu nośnika w próbie w obecności efektu Poole'a-Frenkela wykreślono zależności $\ln(JE^{1/2})$ i $\ln(J/E^{1/2})$ w funkcji $E^{1/2}$ (Rys. 7 i 8).



Rys. 7 Zależność $\ln(JE^{1/2})$ od $E^{1/2}$ dla warstw p-terfenylu o grubości $d=2,6 \mu\text{m}$ w różnych temperaturach. 1 — $T=113\text{K}$, 2 — $T=143\text{K}$, 3 — $T=298\text{K}$.

Krzywe na Rys. 7 posiadają dwa nachylenia, co sugeruje, że długość skoku nośnika ładunku jest zależna od natężenia pola elektrycznego. Potwierdzają to dane zilustrowane na Rys. 8. Widoczne tutaj liniowe zależności są dowodem na to, że czas, jaki nośniki spędzają między dwoma kolejnymi procesami pułapkowania jest niezależny od natężenia pola elektrycznego. Tak więc, jeśli transport nośnika odbywa się drogą przeskoków, to jest to hopping o zmiennym zasięgu [12].

O rodzaju przewodnictwa elektrycznego cennych informacji dostarczają zależności natężenia prądu od temperatury. Przykład tego typu charakterystyk przedstawiono na Rys. 9, który ilustruje, jak logarytm natężenia prądu zmienia się z odwrotnością temperatury dla różnych napięć polaryzacji próbki. Badania tego typu pozwalają na obliczenie



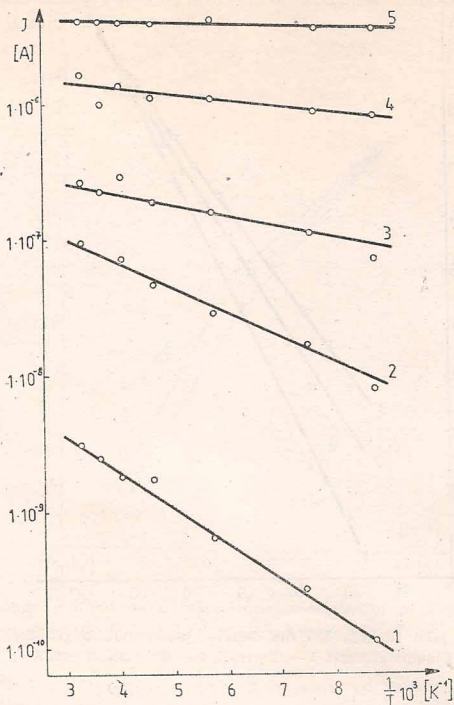
Rys. 8 $\ln(J/E^2)$ jako funkcja E^2 dla warstw p-terfenylu o grubości $d=2,6 \mu\text{m}$ w różnych temperaturach. 1 — $T=113\text{K}$, 2 — $T=143\text{K}$, 3 — $T=298\text{K}$.

zarówno energii aktywacji przewodnictwa, jak i jej zależności od napięcia (Rys. 10).

Widać, że energia aktywacji przewodnictwa jest zależna od napięcia zgodnie z relacją Poole'a-Frenkela.

Niskie wartości energii aktywacji pozwalają sądzić, że znaczącą rolę w transporcie nośników ładunku odgrywa hopping między stanami zlokalizowanymi ponad barierami potencjalnymi obniżonymi przez pole elektryczne zgodnie z zależnością Poole'a-Frenkela. [10, 11, 12, 13, 14].

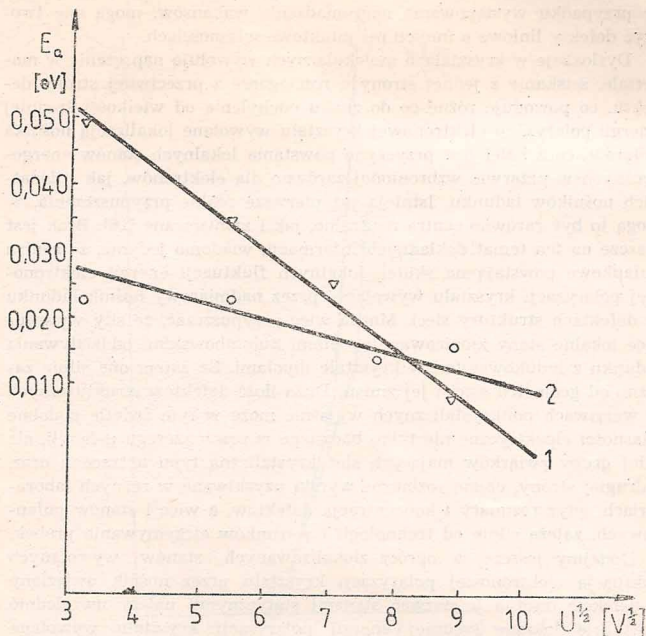
Można czasem spotkać w literaturze zastrzeżenia dotyczące stosowności modelu Poole'a-Frenkela do substancji organicznych, w których oddziaływania międzycząsteczkowe mają charakter sił Van der Waalsa. Na pierwszy rzut oka brak jest w tych materiałach pułapek, które są na-



Rys. 9 Zależność natężenia prądu od odwrotności temperatury dla różnych napięć polaryzacji. 1 — $U=10V$, 2 — $U=30V$, 3 — $U=50V$, 4 — $U=80V$, 5 — $U=100V$.

ładowane wówczas, gdy są puste, co, jak wiadomo jest niezbędne, aby efekt obniżania bariery potencjalnej wokół stanu zlokalizowanego pod wpływem pola elektrycznego mógł wystąpić. Problem ten do chwili obecnej nie jest wyjaśniony, tym niemniej istnieją już pewne sugestie świadczące o tym, że trudność tę można będzie przezwyciężyć.

Rolę tego typu „domieszek” mogą spełniać defekty struktury krystalicznej, z których najczęściej występującymi są punktowe (wakanse) i liniowe (dyslokacje).



Rys. 10 Zależność energii aktywacji przewodnictwa od pierwiastka kwadratowego z napięcia dla warstw o grubościach: 1 — $d=2,6 \mu\text{m}$, 2 — $d=1,3 \mu\text{m}$.

Nie jest celem tej pracy omawianie wpływu domieszek i defektów struktury krystalicznej na własności elektryczne substancji organicznych, dlatego omówimy jedynie pokrótce możliwość występowania defektów spełniających rolę pułapek nośników ładunku, pułapek, które są zjonizowane wówczas, gdy są puste, a więc możliwość występowania efektu Poole'a-Frenkela w substancjach organicznych.

Defekty punktowe ze względu na to, że obniżają energię polaryzacji elektronowej kryształu molekularnego działać mogą raczej jak centra rozpraszania nośników ładunku i ich wpływ na własności elektryczne powinien być niewielki [15]. Jest to tylko częściowo słuszne, ponieważ

w przypadku występowania nagromadzenia wakansów, mogą one tworzyć defekty liniowe o innych niż punktowe własnościach.

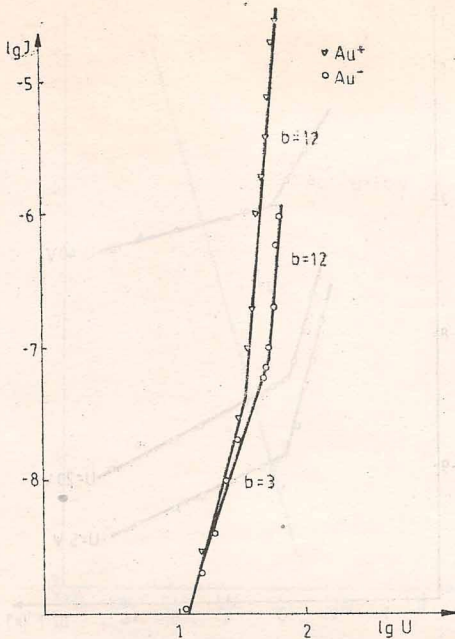
Dyslokacje w kryształach molekularnych wywołują naprężenia w materiale, ściskanie z jednej strony a rozciąganie z przeciwnej strony defektu, co powoduje różne co do znaku odchylenia od wielkości średniej energii polaryzacji elektronowej kryształu wywołane lokalizacją nośnika ładunku, co z kolei jest przyczyną powstania lokalnych stanów energetycznych w przerwie wzbronionej zarówno dla elektronów, jak i dodatnich nośników ładunku. Istnieją już pierwsze realne przypuszczenia, że mogą to być zarówno centra neutralne, jak i zjonizowane [16]. Brak jest jeszcze na ten temat dokładnych informacji, wiadomo jedynie, że centra pułapkowe powstają na skutek lokalnych fluktuacji energii elektronowej polaryzacji kryształu wywołanej przez nadmiarowy nośnik ładunku w defektach struktury sieci. Można więc przypuszczać, że siły wywołujące lokalne stany zjonizowane są siłami kulombowskimi oddziaływania ładunku z indukowanymi w kryształach dipolami. Są zatem one silnie zależne od geometrii sieci i jej zmian. Duża ilość defektów strukturalnych w warstwach polikrystalicznych wyjaśnić może w tym świetle podobne własności elektryczne nie tylko badanego w pracy szeregu p-fenyli, ale całej grupy związków mających sieć krystaliczną typu antracenu oraz, z drugiej strony, często rozbieżne wyniki uzyskiwane w różnych laboratoriach, gdyż rozmiary i koncentracja defektów, a więc i stanów pułpkowych, zależą silnie od technologii i warunków otrzymywania próbek.

Dodajmy jeszcze, że oprócz zlokalizowanych stanów wywołanych fluktuacją elektronowej polaryzacji kryształu przez nośnik uwięziony w defekcie (można je nazwać stanami statycznymi) należy uwzględnić fluktuacje lokalne średniej energii polaryzacji kryształu wywołane drganiami sieci. Te właśnie fluktuacje rzędu 0,03—0,08 eV w kryształach typu antracenu czy p-terfenylu [17] powodują rozmycie poziomów przewodzenia zarówno dla elektronów, jak i dla dziur. W omawianych kryształach jest ono rzędu 1—2 kT.

Z powyższego wynika, że w polikrystalicznych warstwach materiałów organicznych istnieją korzystne warunki do tego, aby nośnik ładunku mógł przeskakiwać między stanami zlokalizowanymi ponad barierą potencjalną o wysokości zależnej od natężenia pola elektrycznego.

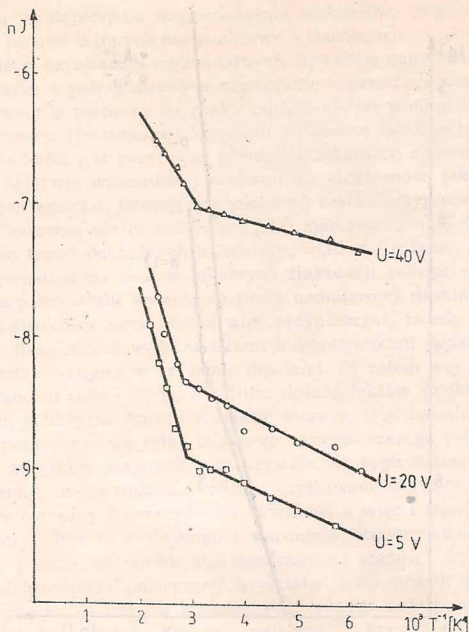
3.1.2 Przewodnictwo elektryczne w warstwach o grubościach powyżej 3 μm

Typowe zależności dla badanych materiałów w omawianym przedziale grubości przedstawiono na przykładzie p-quaterfenylu na Rys. 11, który ilustruje prądowo-napięciową charakterystykę w logarytmicznym układzie współrzędnych ($\lg I$ — $\lg U$) w temperaturze pokojowej. Zależność



Rys. 11 Zależność natężenia prądu od logarytmu napięcia dla warstw p-quaterfenylu o różnych polarnościach elektrod Al i Au. Grubość warstwy $d=2,9 \mu\text{m}$, $T=300\text{K}$.

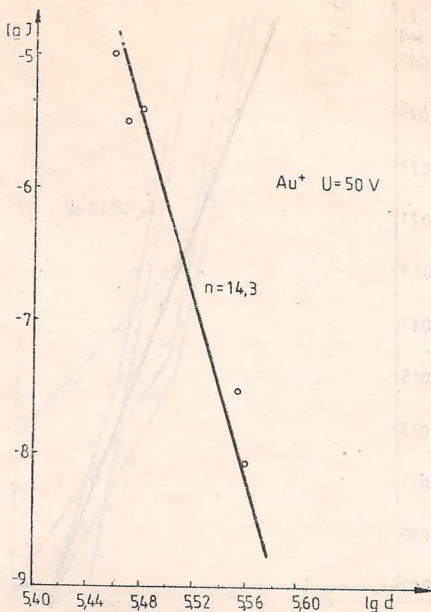
temperaturowa natężenia prądu przy różnych napięciach polaryzacji widoczna jest na Rys. 12. Nachylenie otrzymanych prostych pozwala obliczyć energię aktywacji przewodnictwa. Celem sprawdzenia mechanizmu przewodnictwa zbadano także zależność natężenia prądu od grubości warstwy (Rys. 13) oraz zmianę położenia poziomu Fermiego z napięciem, którą to zależność obrazuje Rys. 14. Uzyskane wyniki sugerują, że przepływ prądu kontrolowany jest przez ładunek przestrzenny, a rozkład stanów domieszkowych jest eksponencjalny. Przy takim modelu przewodnictwa można obliczyć szereg interesujących wielkości charakteryzujących materiał. Dla przedstawionych wyników obliczono energię cha-



Rys. 12 Zależność logarytmu natężenia prądu od odwrotności temperatury dla różnych napięć. Grubość warstwy p-quaterfenylu $d=2,9\ \mu\text{m}$.

rakterystyczną rozkładu pułapek ($kT_c=0,25\ \text{eV}$), co odpowiada temperaturze charakterystycznej rozkładu $T_c=2940\ \text{K}$. Przy założeniu, że napięcie, przy którym prąd zaczyna gwałtownie wzrastać odpowiada napięciu wypełnienia pułapek, otrzymano całkowitą gęstość pułapek, która w różnych warstwach zmieniała się od $0,5 \cdot 10^{22}\text{m}^{-3}$ do $2,4 \cdot 10^{22}\text{m}^{-3}$.

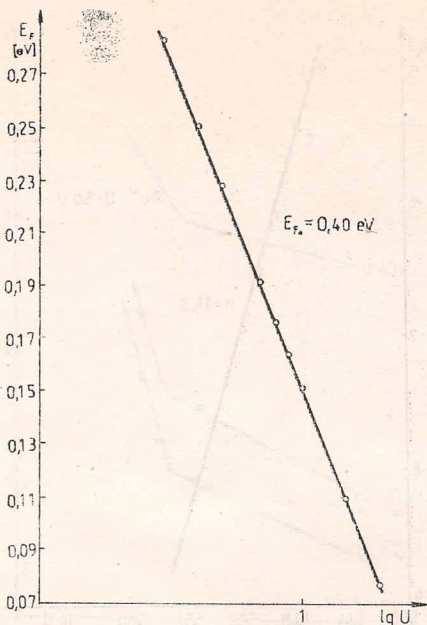
Uzyskane wartości energii aktywacji przewodnictwa, w zależności od przyłożonego napięcia, leżały w przedziale od 0,14 do 0,01 eV. Niższe energie aktywacji występowały w niższych temperaturach, podczas gdy w temperaturze około 300 K przybierały one większe wartości. Uzyskane dla warstw p-quaterfenylu rezultaty są w dobrej zgodności z wynikami publikowanymi przez Szymańskiego [18]. Zastrzeżenia, jeśli chodzi o in-



Rys. 13 Zależność logarytmu natężenia prądu od logarytmu grubości dla warstw p-quatérfenylu. Napięcie polaryzacji $U=50V$.

terpretację, budzi jedynie zależność natężenia prądu od grubości (Rys. 13). Jak wiadomo, teoria prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym przy eksponencjalnym rozkładzie stanów pułpkowych przewiduje co prawda liniowy kształt wykresu $\lg I - \lg d$, ale nachylenie otrzymanej prostej powinno być w przybliżeniu dwukrotnie większe od nachylenia charakterystyki $\lg I - \lg U$. Tymczasem, jak widać z Rys. 11 nachylenia obu przebiegów są prawie identyczne, co sugeruje znaczny udział powierzchni materiału lub prądów wstrzykiwanych w przewodnictwie.

Celem sprawdzenia pierwszej z tych możliwości wykreślono zależność $\lg I/d$ w funkcji $\lg U/d^2$ zgodnie z propozycją Murgatroyda [8]. Wyniki przedstawione na Rys. 15 wydają się potwierdzać udział efektu Schott-

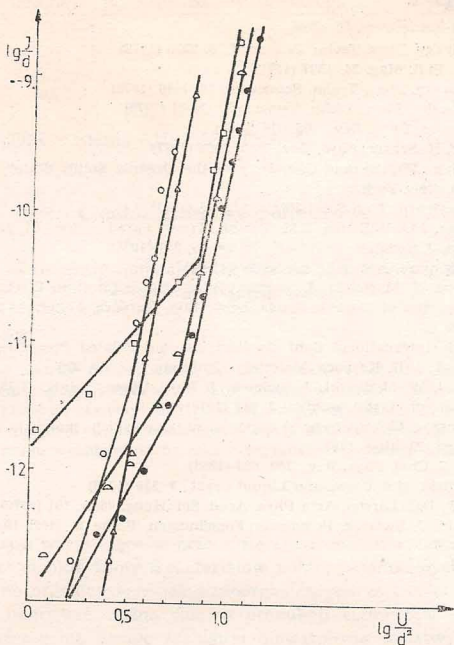


Rys. 14 Zależność położenia poziomu Fermiego od logarytmu napięcia w warstwach p-quaterfenylu.

ky'ego w przewodnictwie. Powoduje to osłabienie zależności natężenia prądu od grubości materiału.

Można więc wnioskować, a co jest rzeczywiście bardzo prawdopodobne, że kontakt nie jest idealnie wstrzykujący i w wysokich polach elektrycznych jego zdolność emisyjna jest mniejsza od możliwości „przepustowych” objętości materiału. W tych warunkach, mimo że przepływ prądu jest kontrolowany przez ładunek przestrzenny, udział powierzchni osłabia zależność natężenia prądu od grubości [19].

Potęgową zależność natężenia prądu od napięcia typu $I \propto \left(\frac{U}{d}\right)^m$ można wytłumaczyć także udziałem w przewodnictwie prądów wstrzykiwania, w których uwzględniono zmianę ruchliwości nośników ładunku z po-



Rys. 15 Zależność $\lg l/d$ od $\lg U/d^2$ dla warstw p-kuaterfenylu. Elektroda Au spolaryzowana dodatnio. Grubości warstw: (+) — 2,9 μm , (o) — 2,95 μm , (\triangle) — 3,01 μm , (∇) — 3,50 μm , (\bullet) — 3,59 μm .

lem elektrycznym [20]. Udział prądów wstrzykiwania w prądach ograniczonych ładunkiem przestrzennym dobrze tłumaczy uzyskane wyniki eksperymentalne, jednak mała liczba danych literaturowych dotyczących zależności ruchliwości nośników oraz przekroju czynnego na pułapkowanie od natężenia pola elektrycznego uniemożliwia w chwili obecnej udzielenie ostatecznej odpowiedzi. Na obecnym etapie rozwoju wiedzy w tej dziedzinie obie interpretacje należy uważać za równoprawne.

LITERATURA

1. B.I. Shklyvsky, Phys. Techn. Semicond., 6, 2335 (1972)
2. R.M. Hill, Phil. Mag. 24, 1307 (1971)
3. B.I. Shklovsky, Phys. Techn. Semicond., 10, 1440 (1976)
4. B.I. Shklovsky, Phys. Techn. Semicond., 13, 93 (1979)
5. J.G. Simmons, Phys. Rev., 166, 912 (1968)
6. G. Pfister, H. Scherr, Phys. Rev., B15, 2062 (1977)
7. W. Helfrich „Physics and Chemistry of the Organic Solids State”, vol. III, Interscience, New York
8. P.N. Murgatroyd, Thin Solid Films, 17, 335 (1973)
9. M. Thomas, J.G. Williams, L.M. Turton, Trans. Faraday Soc., 64, 2505 (1968)
10. E. Staryga, J. Świątek, Thin Solid Films, 56, 311 (1976)
11. J. Świątek, phys. stat. solidi(a), 38, 285 (1976)
12. A. Lipiński, W. Mycielski, J. Świątek, International Conf. on Electrical and Related Properties of Organic Solids, Sept., 1978, Karpacz, Materiały Konferencyjne str. 229
13. J. Świątek, International Conf. on electrical and Related Properties of Organic Solids, Sept., 1978, Karpacz, Materiały Konferencyjne str. 229
14. A. Lipiński, W. Mycielski, J. Świątek, J. Phys. Chem. Solids, 41, 555 (1980)
15. E.A. Silinsh, phys. stat. solidi(a) 3, 817 (1970)
16. E.A. Silinsh, „Elektronnyje sostojanija organiczeskich molekularnych kristallov”, Ryga, Zinatne, 1978
17. P. Gosar, S. Choi, Phys. Rev., 150, 529 (1966)
18. A. Szymański, Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 3, 339 (1968)
19. J. Świątek, D.C. Larson, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 46(2), 101 (1979)
20. A. Lipiński, J. Świątek, Potsdamer Forschungen, Reihe B, Heft 19, band 1, 159 (1979)

J. Świątek

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THIN POLYCRYSTALLINE P-PHENYL LAYERS

Summary

Electrical conductivity in thin polycrystalline p-phenyl (p-terphenyl, p-quaterphenyl, p-quinquephenyl and p-sexiphenyl) layers was studied.

It was established that results obtained for layers thickness of below 3 μm can be interpreted in terms of the trap controlled activated hopping model. The influence of the electric field on the height of the potential barrier around localized states has been fixed.

In order to explain the electrical conductivity of the layers thickness of above 3 μm the theory of space charge limited current disturbed by surface states has been adopted.