

- ~~2.22~~ — akustyczne metody badania ma-  
teriałów i układów mechanicz-  
nych  
5.51 — doświadczalne metody badawcze  
5.53 — polimery

J. Ranachowski, J. Rzeszotarska

A. Opilski, Z. Jakubczyk

Z. KRZESNIAK

AKUSTYCZNA METODA OCENY PARAMETRÓW  
PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO CIENKICH  
WARSTW POLIMERÓW

32/1985

P. 269



WARSZAWA 1985

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 31 czerwca 1985 r.

56915



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 190 egz. Ark.wyd. 2,13 Ark.druk. 3,5  
Oddano do drukarni we wrześniu 1985  
Nr zamówienia 558/85

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8

<http://rcin.org.pl>

J. Ranachowski  
J. Rzeszotarska  
Z. Krześniak ✓  
IPPT PAN  
Warszawa

A. Opilski  
Z. Jakubczyk  
Politechnika Śląska  
Gliwice

AKUSTYCZNA METODA OCENY PARAMETRÓW  
PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO CIENKICH  
WARSTW POLIMERÓW

Wstęp

Zagadnienie przewodnictwa w materiałach organicznych jest mniej rozeznana niż w półprzewodnikach nieorganicznych. Dla półprzewodników nieorganicznych zostały między innymi ustalone zależności pomiędzy szerokością przerwy energetycznej a parametrami pola akustycznego. Zależności akustyczno-elektryczne półprzewodników nieorganicznych są opisane w pracach Opilskiego [1] Gurevic'a i Pogorelskij'ego [2]. Celem niniejszej pracy była próba stwierdzenia czy analogiczne współzależności istnieją w półprzewodnikach organicznych. Stwierdzenie takie może przyczynić się do wyjaśnienia mechanizmów przewodnictwa elektrycznego materiałów organicznych i mieć wpływ na uzyskiwanie takich materiałów o odpowiednim przewodnictwie. Badaniem objęto grupę polimerów, których własności przewodzące modyfikowano chemicznie poprzez wprowadzenie odpowiednich podstawników do łańcucha głównego oraz wprowadzano akceptory tworzące kompleksy z układem donorowym.

Odmienność własności fizykochemicznych polimerów w porównaniu z półprzewodnikami nieorganicznymi, a szczególnie ich niejednorodność i stopień czystości wymagała wykonywania próbek w postaci cienkich warstw wylewanych na podłoże piezoelektryczne i opracowania akustycznej metody pomiarowej dla tego rodzaju układu warstwowego.

Badania wykazały istnienie liniowej zależności pomiędzy energią aktywacji a prędkością podłużną i poprzeczną propagacji powierzchniowej fali ultradźwiękowej w układzie warstwowym

półprzewodnik organiczny - podłoże piezoelektryczne.

1. Mechanizmy przewodnictwa półprzewodników organicznych i polimerów.

Ze względu na ciekawe i obiecujące z punktu widzenia zastosowań w elektronice własności, polimery są obiektem zainteresowań badaczy. Mimo, iż zgromadzono już wiele informacji na ich temat do tej pory nie udało się stworzyć jednolitego, szczegółowego modelu teoretycznego, który opisywałby obserwowane doświadczalnie ich własności elektryczne. Mechanizmy generacji i transportu nośników w polimerach próbuje się opisywać przy pomocy modeli opracowanych dla innych półprzewodników organicznych. Założeniem będącym podstawą wielu z tych koncepcji, takich jak model pasmowy czy ekscytonowy, jest występowanie oddziaływań dalekiego zasięgu. W wielu polimerach, które są amorficzne lub posiadają niski stopień krystalizacji, uporządkowanie dalekiego zasięgu występuje jedynie w jednym kierunku. Znane są jednak fakty, że struktura pasmowa może występować w ciałach amorficznych, oraz że koncepcja migrującego ekscytonu jest również słuszna dla polimerów [3, 4]. Oczywiście takie zastosowanie pojęć wprowadzonych dla materiałów krystalicznych jest jedynie pierwszym przybliżeniem zagadnienia i nie może być stosowane w całej rozciągłości. Jest faktem potwierdzonym doświadczalnie, iż w polimerach posiadających własności półprzewodnikowe występuje przewodnictwo typu elektronowego a nie jonowego [5, 6, 7].

Przewodnictwo oraz fotoprzewodnictwo omawianych materiałów charakteryzuje się eksponencjalną zależnością od temperatury [11, 14, 44, 45] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad / 1.1. /$$

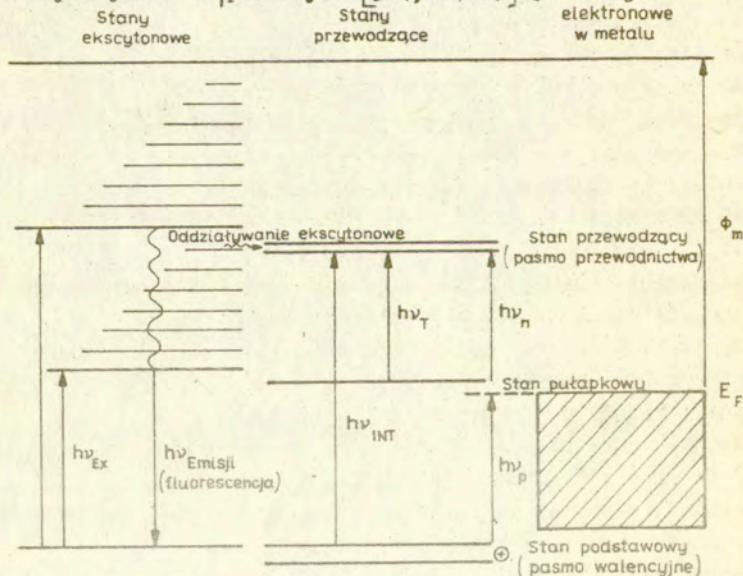
W literaturze dotyczącej tego zagadnienia spotyka się dwie, w zasadzie równoważne, postacie wyrażenia wykładniczego w przedstawionej zależności:  $\exp\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right)$  oraz  $\exp\left(\frac{-\epsilon^2}{2kT}\right)$ . Wyniki pomiarów można jednakowo dobrze przedstawić każdą z tych funkcji i nie można w sposób prosty rozstrzygnąć, która z nich jest bardziej uzasadniona. Forma pierwsza jest bardziej naturalna, przy-

pomina bowiem zwykle wyrażenie boltzmanowskie. Forma druga jest natomiast analogią do wyrażenia stosowanego dla samoistnych półprzewodników nieorganicznych: zakłada ona dwumolekularny mechanizm rekombinacji nośników. Przemawia również za nią fakt, że wartości są często zbliżone do energii wzbudzenia optycznego. Obserwowane w polimerach zjawiska są podobne do tych jakie obserwuje się w innych materiałach np. w półprzewodnikach amorficznych [8, 9] i być może zostaną opisane takimi samymi zależnościami. Opracowanie jednak jednolitego modelu tłumaczącego w pełni najistotniejsze i charakterystyczne dla polimerów zjawiska jest utrudnione z kilku względów. Po pierwsze dlatego, że organiczne półprzewodniki polimerowe obejmują obszerną grupę materiałów. Najogólniej można je podzielić na polimery aktywne i nieaktywne, przy czym możemy wyróżnić jeszcze aktywowanie optyczne /przez dodanie barwnika/ i chemiczne /tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych nazywanych także kompleksami z przeniesieniem ładunku/[3]. Dane doświadczalne uzyskiwane przez różnych badaczy różnią się i jest to prawdopodobnie spowodowane różnym technologicznie przygotowaniem próbek. Jak stwierdzono, na uzyskiwane wyniki ma wpływ nie tylko chemiczna modyfikacja badanych polimerów [5, 10], zanieczyszczenia [10] lub defekty strukturalne [5] lecz także warunki fizyczne /np. atmosfera/ podczas przygotowywania próbek oraz pomiarów [5]. Poza tym niejednokrotnie badania są prowadzone na materiale posiadającym kilka składników strukturalnych np. próbki PVK i TNF zawierają kompleksy PVK, TNF oraz wolne molekuly PVK i TNF [11]. Opracowane do tej pory modele poświęcają zbyt mało uwagi anizotropii własności elektrycznych materiałów polimerowych, podczas gdy znana jest ich skomplikowana budowa strukturalna [5, 12, 13]. Z punktu widzenia przewodnictwa czy fotoprzewodnictwa ważne są dwa zagadnienia: generacja nośników ładunku i ich transport. Należy zwrócić uwagę, iż takie rozbitcie zjawiska przewodnictwa na dwa procesy jest w pewnym stopniu uzasadnione wynikami doświadczeń. Widma absorpcji polimerów w stanie stałym i w postaci roztworów są takie same a więc są prawdopodobnie określone przez strukturę elektronową makromolekuł polimeru. Widmo fotoprzewodnictwa w wielu przypadkach pokrywa się z widmem absorpcji, jednak na samo fotoprzewodnictwo ma wpływ jeszcze wiele innych

czynników np. struktura próbki [5, 14] .

Półprzewodniki, w odróżnieniu od metali, charakteryzują się tym, że koncentracja nośników prądu nie jest wielkością stałą i może ulegać zmianie pod wpływem różnych czynników. Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na generację nośników są temperatura i napromieniowanie światłem o odpowiedniej długości. Mechanizmy generacji nośników w polimerach nie są jeszcze w pełni poznane i próbuje się je tłumaczyć przy pomocy wielu różnych modeli [3, 4, 14] . Jest bardzo prawdopodobne, iż w polimerach wiele różnych procesów generacji występuje jednocześnie. Procesy generacji nośników ładunku w polimerach nieaktywowanych można podzielić na kilka grup /rys.1/:

- Mechanizmy uwzględniające w pierwszym etapie wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego do wzbudzonego. Stan wzbudzony na skutek różnych oddziaływań może wytwarzać efektywne nośniki ładunku. Do najistotniejszych należą dysocjacja ekscytonu /spontaniczna lub termiczna/ pod wpływem pola elektrycznego, pod wpływem zderzenia z innym ekscytonem, lub oddziaływania z fotonem. Oddziaływania takie dotyczą ekscytonów zarówno singletowych jak i trypletowych [3-4, 14-17] .



Rys.1. Procesy fotogeneracji nośników w nieaktywowanym półprzewodniku organicznym [8] .

$$N = A(T) \left[ 1 + \left( \frac{e^3}{2 \epsilon k^2 T^2} \right) E \right] \quad /1.2/$$

gdzie  $A(T)$  - współczynnik proporcjonalności zależny od temperatury,  $e$  - ładunek elektronu,  $E$  - natężenie pola elektrycznego,  $\epsilon$  - stała dielektryczna.

Model taki dość dobrze zgadza się z wynikami doświadczeń [24].

Dla wyjaśnienia mechanizmów przewodnictwa polimerów próbuje się stosować, z pewnymi ograniczeniami, model pasmowy analogiczny do tego jaki opisuje własności półprzewodników nieorganicznych [5, 14, 25]. Mechanizm pasmowy zakłada międzymolekularne  $\pi$  - elektronowe oddziaływania prowadzące do powstania wewnątrz całego półprzewodnika pasma przewodnictwa. W paśmie tym koncentracja nośników zależy od wartości energii dostarczonej na pokonanie przerwy energetycznej. Koncentracja nośników rośnie ze wzrostem temperatury. Zgodnie z mechanizmem pasmowym nośniki ładunku poruszają się w pasmach energetycznych całego polimeru. Za jedno z kryteriów stosowalności modelu pasmowego przyjęto wartości ruchliwości nośników [5]. Zakłada się stosowalność tego modelu dla ruchliwości większych od  $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$ . Mniejsze ruchliwości odpowiadają małym wartościom drogi swobodnego przebiegu nośników co może być tłumaczone umiejscowieniem stanów elektro-  
nowych.

Niektórzy autorzy [5, 6] uważają, iż mechanizm pasmowy jest adekwatny do opisu mechanizmów występujących w obszarze makromolekuł lub obszarach silnych wiązań wykazujących dużą regularność. Migracja nośników pomiędzy wspomnianymi obszarami jest określana mechanizmami skokowymi.

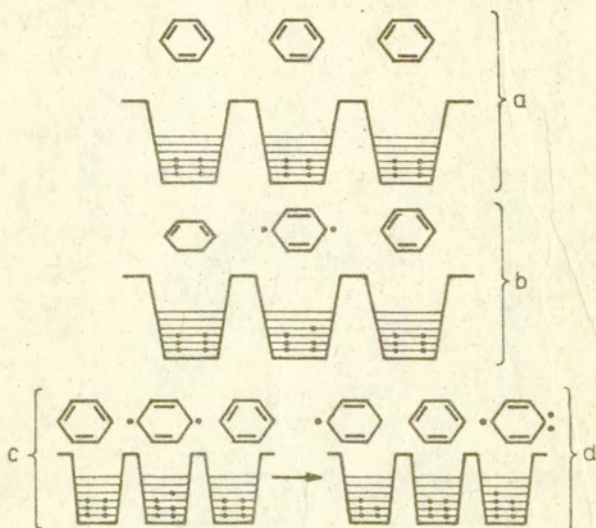
Mechanizm tunelowy według Eley'a i Parfitt'a [26, 27] przewodnictwa półprzewodników organicznych polega na kwantowo-mechanicznym przejściu elektronu w stanie wzbudzonym przez barierę potencjału oddzielającą sąsiadujące cząsteczki w kryształach. /rys.2/. Na podstawowym schemacie benzen reprezentuje dowolną cząsteczkę organiczną zawierającą wiązania aromatyczne lub sprzężone.

- Bezpośrednie wzbudzenie nośników ze stanu podstawowego do stanu przewodnictwa. Procesy takie wymagają większych energii i ze względów praktycznych zostały do tej pory mało przebadane [3] .
- Wstrzykiwanie nośników z materiału elektrod. Warunkiem koniecznym wystąpienia tego mechanizmu jest aby poziom Fermiego metalu, z którego wykonane są elektrody, leżał w pobliżu pasma podstawowego lub pasma przewodnictwa polimeru [3-5, 14, 18] .
- Wzbudzenie nośników ze stanu pułapkowego. Pułapki takie mogą być wywołane domieszkami lub defektami strukturalnymi a ich liczba silnie zależy od "historii" próbki [4, 5] .

Polimery aktywowane charakteryzują się specyficznym widmem absorpcji i związanym z nim widmem fotoprzewodnictwa [3-5, 19-23]. W polimerach aktywowanych przez barwniki występują następujące mechanizmy: barwnik "przenosi" energię wzbudzenia /uzyskaną w wyniku absorpcji fotonu/ do polimeru gdzie wykorzystywana jest ona do wyzwolenia efektywnych nośników ładunku; w molekułe barwnika występuje kreacja pary nośników, z których jeden jest wstrzykiwany do polimeru. Warunkiem wstrzykiwania jest aby pasmo przewodnictwa barwnika leżało w pobliżu pasma przewodnictwa polimeru. Uzyskiwane wyniki doświadczalne nie pozwalają w pełni rozstrzygnąć, który z tych modeli jest bliższy rzeczywistości.

Nośniki prądu w kompleksach z przeniesieniem ładunku generowane są poprzez wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego donora do stanu przewodnictwa akceptora, lub poprzez wyzwolenie nośników ze stanów pułapkowych. Za tym mechanizmem przemawia między innymi fakt, że nie obserwuje się fotoprzewodnictwa w zakresie pasma związanego z przeniesieniem ładunku w akceptorowo domieszkowanych monokryształach PVK [3] . Obserwowaną doświadczalnie w kompleksach PVK-TNF /oraz innych/ silną zależność współczynnika generacji od natężenia pola elektrycznego próbuje się wytłumaczyć w oparciu o model generacji i rekombinacji Onsagera [3, 4, 24] . Na podstawie tego modelu otrzymuje się następujące wyrażenie na liczbę generowanych par nośników ładunku [3] :





Rys. 2. Schemat przenoszenia ładunku elektrycznego w kryształach molekularnym.

Trzy cząsteczki benzenu oddzielone są od siebie barierami potencjału, którego rozkład przedstawia schematycznie linia łamana umieszczona na rysunku 2. Linie poziome oznaczają poziomy energetyczne elektronów  $\tilde{n}$  poszczególnych cząsteczek w stanie podstawowym. Jeżeli w cząsteczce mamy  $N$  elektronów w stanie podstawowym to zapewniają one parami  $N/2$  najniższych poziomów energetycznych. Rys. 2b przedstawia ten sam układ, przy czym środkowa cząsteczka benzenu jest w trypletowym stanie wzbudzenia /dłuższy czas życia tego stanu/, a więc jeden z elektronów  $\tilde{n}$  znajduje się na pierwszym poziomie wzbudzenia, czyli na poziomie  $N/2 + 1$ . Według Eley'a różnica energii między stanami  $N/2 + 1$  a  $N/2$  odpowiada energii aktywacji przewodnictwa  $E$ . W stanie trypletowym istnieje więc jeden elektron, dla którego prawdopodobieństwo przejścia tunelowego jest dość duże. Natomiast na poziomie energetycznym  $N/2$  istnieje dziura, która może również przejść tunelowo do następnej cząsteczki w przeciwną stronę. Z modelu Eley'a wynika, że prawdopodobieństwo tunelowego przejścia elektronu lub

dziury zależy od wysokości poziomu energetycznego, na którym znajduje się nośnik ładunku. W związku z tym, że wyższym stanem wzbudzonym odpowiada większe prawdopodobieństwo przejścia, należy oczekiwać większej ruchliwości nośników w przypadku cząstek bardziej wzbudzonych. Ponieważ energia aktywacji odpowiada w tym modelu energii wzbudzenia należy sądzić, że ruchliwość nośników ładunku jest proporcjonalna do energii aktywacji. Istotnie, w wielu przypadkach stwierdzono, że ruchliwość jest liniową funkcją energii aktywacji [28].

Wartość energii aktywacji  $E$ , w oparciu o poziomy energetyczne elektronów  $\bar{n}$  w cząsteczkach, oblicza Eley ze współpracownikami, stosując kwantowo - mechaniczny model gazu elektronowego Bayliss'a. Obliczenia te doprowadziły do następujących wzorów [27] :

- dla liniowego układu wiązań

$$E = \left[ \frac{h^2}{8 m d^2} \right] \left[ \frac{N+1}{N^2} \right] \quad /1.3./$$

- dla cyklicznego układu wiązań

$$E = \left[ \frac{h^2}{4 m d^2} \right] \left[ \frac{1}{N} \right] \quad /1.4./$$

$N$  - liczba elektronów

$d$  - długość wiązania "aromatycznego".

Ustalone doświadczalnie wartości  $E$  dla różnych substancji organicznych są zgodne z jednym lub z drugim modelem, jednakże w większości przypadków leżą między tymi wartościami. Oprócz metody obliczania energii aktywacji z wykorzystaniem modelu gazu elektronowego Bayliss'a istnieją inne, dokładniejsze metody np.: metoda orbitalii molekularnych Sklara rozszerzona na wielopierścieniowe związki aromatyczne przez Coulsona [29] i Longuet-Higginsa [30]. Eley i Willis [31] rozpatrzyli dla modelu tunelowego zależności natężenia prądu przewodnictwa od napięcia.

Do rozważań wykorzystują schematyczny rys.3. Po przejściu elektronu w rezultacie wzbudzenia z poziomu  $N/2$  do  $N/2 + 1$  tak elektron jak i dziura mogą przejść tunelowo, jak na rys. 3b.

Całkowita zmiana energii przejścia wyraża się wzorem:

$$\Delta E = J_G + A_G - aeV - \frac{e^2}{\epsilon \tau} \quad /1.5./$$

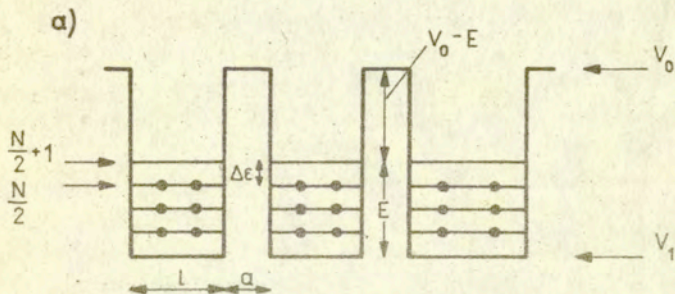
gdzie  $I_G$  - energia jonizacji,  $A_G$  - energia powinowactwa elektronowego,  $a$  - szerokość bariery.

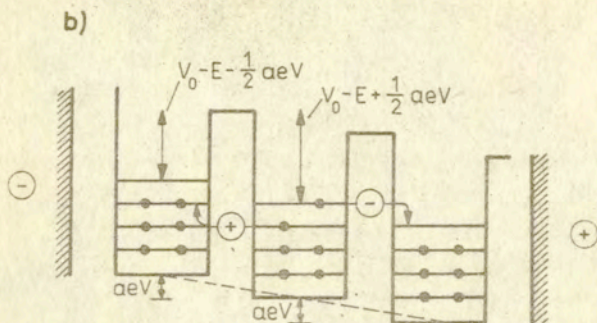
Człon  $aeV$  wyraża zmianę energii związaną z przyłożeniem pola  $V$ , a  $\frac{e^2}{\epsilon \tau}$  - kolumbowski oddziaływanie ładunków w odległości  $r$ . Ilość przejść elektronu w jednostce czasu przez międzymolekularną barierę jest miarą prędkości dryfu elektronu. Obliczając prędkość dryfu i wykorzystując dla określenia koncentracji wzbudzonych elektronów wyrażenie podawane przez teorię pasmową na równowagową koncentrację nośników w półprzewodnikach samostnych Eley i Willis otrzymali następującą postać zależności natężenia prądu od przyłożonego napięcia:

$$j = G_0 V \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right) \quad /1.6./$$

powyższe

Wartości można określić wykorzystując odpowiednie wyrażenia na **prawdopodobieństwo** przejść przez barierę potencjału. Okazało się, że w przypadku barier prostokątnych prawo Ohma powinno być spełnione z dokładnością do 1% w polach do  $5 \cdot 10^7 \frac{V}{cm}$ . Tunelowy model jest wykorzystywany dla wyjaśniania przenoszenia ładunku w kryształach o małej ruchliwości nośników [32]. W celu wyjaśnienia wpływu temperatury wprowadzono sinusoidalne zmiany barier potencjału i uzyskano liniową zależność ruchliwości nośników ładunku od temperatury, przy czym znak współczynnika proporcjonalności zależy od wyboru określonych parametrów.





Rys. 3. Tunelowy model przewodności półprzewodnika organicznego, a - brak zewnętrznego pola elektrycznego; b - z zewnętrznym polem elektrycznym, wzbudzenie środkowej molekuly [31].

Jedną z grup półprzewodników polimerowych są tzw. kompleksy z przeniesieniem ładunków. Najogólniej można je scharakteryzować jako systemy donorowo-akceptorowe, w których jedna molekula posiada niski potencjał jonizacyjny, a druga duże powinowactwo elektronowe [3, 5]. Podstawy teorii opisującej kompleksy z przeniesieniem ładunku podał Mulliken. Energia przejścia elektronu w kompleksach z przeniesieniem ładunku jest określona wzorem [3, 15]:

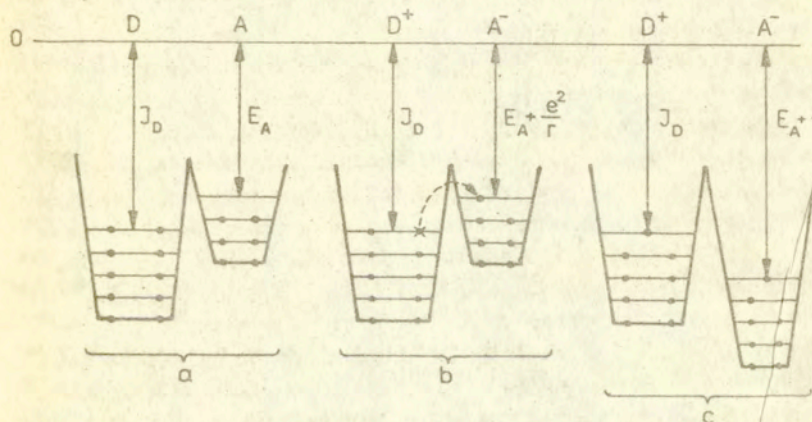
$$E_{CT} = I_P - E_A - C - P \quad /1.7./$$

gdzie:  $I_P$  - potencjał jonizacyjny donora,  $E_A$  - powinowactwo elektronowe akceptora,  $C$  - oddziaływanie kulombowskie donor-akceptor,  $P$  - energia polaryzacji.

Według Eley'a [33] do opisu przenoszenia nośników ładunku w kompleksach molekularnych można zastosować model podobny do przedstawionego na rys.1-2. Poziomy energetyczne dla cząsteczek donora D i akceptora A umieszczonych w odległości  $r$  przedstawiono schematycznie na rys.4.

W pierwszym stadium procesu /rys. 4a/  $N$  elektronów donora i akceptora zapełnia  $N/2$  poziomów. W drugim stadium /rys. 4b/ następuje przeniesienie elektronu z najwyższego poziomu  $N/2$  donora na najniższy niezapełniony poziom  $N/2 + 1$  akceptora. Wiąże się z tym energia aktywacji, odpowiadająca przeniesieniu elek-

trom do stanu wzbudzonego. Proces tunelowy przejścia elektronu przez barierę potencjału oddzielającą dwa składniki kompleksu może być traktowany jako proces bezaktywacyjny, decyduje on o ruchliwości nośników. Powstaje w ten sposób para jonów  $D^+$  i  $A^-$ . Istnienie pary jonów z kolei przyczynia się do obniżenia energii aktywacji o wartość  $\frac{e^2}{\epsilon \cdot r}$  wskutek energii przyciągania kulombowskiego. Poziomy akceptora ulegają więc obniżeniu i mogą leżeć poniżej poziomu  $N/2 + 1$  donora /rys.4c/. W wyniku tego mogą powstać układy zawierające niesparowane elektrony. Jeżeli w sąsiedztwie takiego układu  $D^+A^-$  znajduje się niewzbudzona cząsteczka akceptora, to może nastąpić przenoszenie elektronów między cząsteczkami akceptora, czyli transport nośnika w paśmie akceptora.



Rys.4. Schemat mechanizmu przenoszenia ładunku w kompleksach z przeniesieniem ładunku.

Ekscytonowy mechanizm przewodnictwa elektrycznego związków organicznych został zaproponowany przez Northropa i Simpsona [15] oraz Lyonsa [16]. Według tych autorów mimo słabego oddziaływania między cząsteczkami w kryształach organicznych, które powoduje tylko znikomą zmianę poziomów energetycznych w porównaniu z izolowaną cząsteczką, wzbudzenie cząsteczki rozprzestrzenia się na cały kryształ. W ten sposób, zgodnie z obrazem kwantowym, z poziomów energetycznych cząsteczek tworzą się wąskie

pasma ekscytonowe, czyli powstaje ekscyton. Położenie tych pasm zależy od poziomów energetycznych cząsteczek: powstaje więc pasmo ekscytonowe związane z najniższym stanem wzbudzonym tj. najniższym stanem trypletowym  $^3T$ , oraz pasmo ekscytonowe związane z wyższym stanem wzbudzonym, tj. pierwszym stanem singletowym. Wzbudzenie cząsteczki w kryształach wskutek absorpcji światła lub pobudzenia termicznego prowadzi według Northropa do powstania poziomów ekscytonowych. Energia aktywacji  $E$  musiałaby w takim przypadku odpowiadać albo energii  $^1S$ , albo  $^3T$ . Najczęściej jednak energia ta jest mniejsza od  $^1S$  a większa od  $^3T$ . Wzbudzenie ekscytonowe nie jest jednak jednoznaczne z powstawaniem swobodnego ładunku, który mógłby warunkować przewodnictwo elektryczne. Northrop i Simpson sugerują, że jonizacja ekscytonu występuje pod wpływem wewnętrznego pola elektrycznego. Biorąc pod uwagę, że liczba ekscytonów zależy wykładniczo od energii poziomu ekscytonowego zgodnie z prawem Boltzmann'a, a liczba elektronów jest proporcjonalna do liczby ekscytonów, wnioskuje się, że zależy ona również wykładniczo od energii poziomu ekscytonowego. Uzyskuje się w ten sposób wykładniczy związek energii aktywacji  $E$  z liczbą swobodnych elektronów, a więc wykładniczą zależność przewodnictwa od temperatury tj. podstawową zależność opisującą przewodnictwo półprzewodników. W oparciu o teorię Northropa i Simpsona [15] można również wyjaśnić, dlaczego wartości  $E$  odpowiadają wartościom  $^1S$  lub  $^3T$ , albo też zajmują miejsce pośrednie między nimi. Gdy wskutek absorpcji światła czy też wzbudzenia termicznego powstają wąskie pasma ekscytonowe odpowiadające stanom  $^1S$  i  $^3T$ , ich odległość od pasm przewodnictwa jest mniejsza wskutek czego pole elektryczne łatwiej powoduje dysocjację ekscytonów w tym stanie, niż w przypadku niżej położonego stanu trypletowego. Ponieważ liczba ekscytonów związanych ze stanem trypletowym jest większa niż liczba ekscytonów związanych z wyżej położonym stanem singletowym, więc energia aktywacji  $E$  przyjmuje wartość wypadkową, zależną od obsadzenia tych stanów oraz od ich odległości od pasm przewodnictwa.

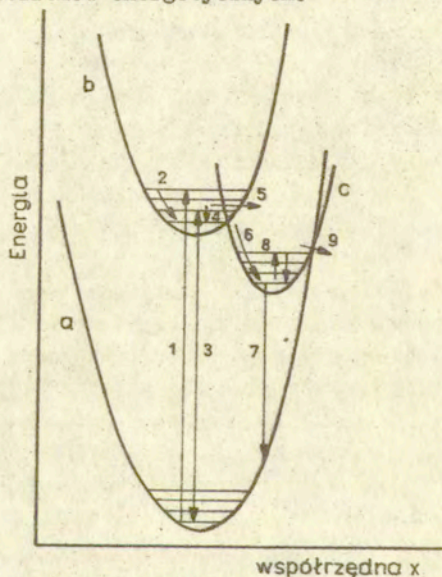
Model skokowy wprowadzony był w celu wyjaśnienia mechanizmu przewodnictwa elektrycznego substancji krystalicznej, w której nośniki ładunku mają małe ruchliwości [34, 35]. Przyj-

muje się, że nośniki ładunku istniejące w kryształach mogą przyczyniać się do deformacji periodycznej struktury. Powstające w ten sposób defekty stanowią pułapki, w których nośniki mogą być uwięzione. W przypadku silnych oddziaływań, o małym zasięgu, między defektami struktury a nośnikami ładunku powstają stany związane. Stany związane mogą z kolei ulegać dysocjacji w wyniku procesów fononowych, uwolniony nośnik przechodzi w sposób skokowy do następnego defektu. W obliczeniach teoretycznych dotyczących tego sposobu przenoszenia ładunku uwzględnia się zamiast paczki falowej odpowiadającej nośnikowi paczkę fal odpowiadającą fononom sprzężonym z elektronami. W takim przypadku szerokość pasma energetycznego wiąże się z nieoznaczonością wspomnianej paczki fal [34]. Przenieszczenie się nośników ładunku, a więc ich ruchliwość zależy od czasu, w którym nośnik jest związany z określonym miejscem sieci krystalicznej, stanowiąc defekt struktury. Przenoszenie ładunku w mechanizmie skokowym odbywa się za pośrednictwem układów, które można porównać do stosunkowo krótko żyjących jonów. Tego typu pseudojon związany z ekscytonem ulega również rekombinacji z wypromieniowaniem kwantu światła. Z kolei absorpcja energii fali elektromagnetycznej umożliwia powstanie jonu w innym miejscu kryształu. Obraz taki jest zbliżony do omówionego poprzednio mechanizmu ekscytonowego. Model skokowy przewodnictwa zakłada możliwość przepływu prądu drogą aktywnych przeskoków nośników ładunku z jednego obszaru dobrego przewodnictwa w polimerze do drugiego z pokonaniem energetycznych barier występujących na skutek istnienia obszarów złego przewodnictwa. Podwyższenie temperatury może nie tylko zwiększać ilość efektywnych nośników ładunku lecz także prawdopodobieństwo ich przeskoków, to jest ich liczbę. W takim przypadku energia aktywacji przewodnictwa powinna być sumą aktywacji koncentracji nośników i energii aktywacji ruchliwości:

$$\xi = \xi_K + \xi_R \quad / 1.8. /$$

Należy zauważyć, iż w przypadku występowania dużej liczby pułapek, uwarunkowanych domieszkami lub defektami, efektywna ruchliwość może okazać się małą i eksponencjalnie zależeć od temperatury. Będą występować wówczas także i inne efekty właściwe dla mechanizmów skokowych, ponieważ w tym przypadku nośniki mo-

gą przeskakiwać z jednej pułapki do drugiej. Fenomenologicznie mechanizmy skokowy i pasmowy przy występowaniu dużej liczby pułapek przejawiają się jednakowo [5]. Jeżeli chodzi o pułapki elektronowe w kryształach organicznych, to wielu badaczy nie wiąże ich z obecnością obcych wtrąceń lecz z cząsteczkami samego kryształu [7]. Problemem jest tylko charakter tych pułapek. Bardzo często wiąże się to zagadnienie z metastabilnymi stanami trypletowymi [35, 40, 41]. Szczegółowo zostało to opracowane przez Rosenberga na przykładzie antracenu [36]. Optyczne pobudzenie cząsteczki przeprowadza ją z singletowego stanu podstawowego do singletowego stanu pobudzonego. Na rys. 7 przedstawiono schemat poziomów energetycznych.



Rys. 5. Krzywe energii potencjalnej i poziomy oscylacyjne w cząsteczce.

Parabola a reprezentuje singletowy stan podstawowy, parabola b singletowy stan wzbudzony a parabola c stan trypletowy. Linie poziome odpowiadają poziomom oscylacyjnym. Pochłonięcie kwantu światła powoduje przejście elektronów z singletowego stanu wzbudzonego /proces 1/. Następnie elektron traci bardzo szybko



nadmiar energii i przechodzi na niższe poziomy oscylacyjne /proces 2/. Pomiędzy poziomami oscylacyjnymi ustala się stan równowagi termicznej /proces 4/. W wyniku fluoroscencji cząsteczka wraca ze stanu singletowego wzbudzonego b do stanu podstawowego a /proces 3/. W singletowym stanie wzbudzenia cząsteczka może znajdować się średnio  $10^{-9}$  sek. Podstawowym założeniem teorii jest przecinanie się krzywej singletowego stanu wzbudzonego b z krzywą stanu trypletowego c. Na skutek rezonansu pomiędzy niskim poziomem oscylacji wzbudzonego stanu singletowego i wysokim poziomem oscylacji stanu trypletowego oraz dzięki sprzężeniu spinowo - orbitalnemu wytwarza się możliwość bezpromienistego przejścia ze stanu singletowego do trypletowego /proces 5/. W stanie trypletowym elektron również bardzo szybko traci swoją energię i przechodzi na najniższy poziom oscylacyjny tego stanu /proces 6/. Między poziomami oscylacyjnymi ustala się równowaga termiczna /proces 8/. Przejście ze stanu trypletowego c do podstawowego stanu singletowego a możliwe jest albo poprzez fosforescencję /proces 7/ albo w wyniku przejścia bezpromienistego z wysokich poziomów oscylacji stanu trypletowego /proces 9/. Czas życia w stanie trypletowym jest  $10^6$  razy dłuższy niż w stanie singletowym. Ponieważ stan trypletowy jest stanem metastabilnym, istnieje więc większe prawdopodobieństwo, jak sugeruje Rosenberg [36], przejścia tunelowego wzbudzonego elektronu lub związanej z nim dziury, zgodnie z teorią Eley'a.

Stosując przedstawiony schemat można napisać odpowiednie równanie kinetyki omówionych procesów i otrzymać w ten sposób wyrażenie na równowagową koncentrację nośników w stanach trypletowych:

$$n_T = \alpha I \tau_T \left(\frac{P}{a}\right) \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (1.9.)$$

gdzie:  $\tau_T$  - czasem życia stanów trypletowych,  
 $\alpha I$  - intensywność absorpcji światła,  
 $\frac{P}{a}$  - stosunek liczby nośników przechodzących ze wzbudzonego stanu singletowego do stanu trypletowego i podstawowego stanu singletowego,  
 $E_1$  - odległość między poziomami oscylacyjnymi.

Równanie to zostało potwierdzone doświadczalnie w przypadku antracenu.

Omawiając mechanizmy przewodnictwa elektrycznego związków organicznych trzeba też wymienić mechanizm redukcyjno-utleniający zaproponowany przez Gumińskiego [37]. Przewodnictwo elektryczne kompleksów z przeniesienia ładunków, czyli kompleksów donorowo-akceptorowych, znacznie przewyższa przewodnictwo poszczególnych składników. Tłumaczy się to procesami utleniająco-redukującymi. Za proces taki w obrębie jednej cząsteczki można uważać powstawanie wzbudzenia elektronowego, bez względu na sposób wzbudzenia. Wiąże się to ze zmianą gęstości chmury elektronowej w porównaniu ze stanem podstawowym. Gdy kryształ nie znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym, wówczas stan lokalnej redukcji czy utlenienia, zagęszczenia lub rozrzedzenia chmury elektronowej, jest przekazywany bezpromieniście w sposób chaotyczny. Zewnętrzne pole elektryczne, wpływając odkształcająco na chmurę elektronową wzbudzonej cząsteczki, może powodować przekazywanie lokalnego utlenienia lub redukcji w kierunku uprzywilejowanym. Na elektrodach skok potencjału jest szczególnie duży, więc stan lokalnego utlenienia lub redukcji może przejść w jonizację. W wyniku tego cząsteczka zjonizowana sąsiaduje z cząsteczką utlenioną lub zredukowaną, co umożliwia tunel we przekazywanie ładunku między nimi. W takim przypadku mechanizm przewodnictwa sprowadza się do rozprzestrzenienia się w kryształ procesu utlenienia lub redukcji oraz zachodzącego następnie tunelowego przekazywania ładunku. Proces ten może być opisany prawami kinetyki chemicznej i uwarunkowany liczbą stopni swobody "s" każdej z cząsteczek. W ten sposób zamiast czynnika  $\exp(-\frac{E}{kT})$  występuje czynnik:

$$\left[ \frac{\left(\frac{E}{kT}\right)^{s/2-1}}{(s/2-1)!} + \frac{\left(\frac{E}{kT}\right)^{s/2-2}}{(s/2-2)!} + \dots + 1 \right] \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)^{1.10.1}$$

Być może model taki znajdzie zastosowanie w wytłumaczeniu przewodnictwa elektrycznego polimerów.

Zagadnienie ruchliwości nośników w półprzewodnikach organicznych do tej pory nie zostało konsekwentnie opracowane [4-6, 14]. Podstawową trudnością jest brak odpowiedniej liczby

danych eksperymentalnych. Duża oporność badanych materiałów praktycznie wyklucza proste stosowanie metod Halla do wyznaczenia ruchliwości. Przeprowadzono odpowiednie pomiary jedynie dla półprzewodników o mniejszej oporności właściwej. Wartości ruchliwości [4] otrzymano z pomiarów zjawiska fotoprzewodnictwa. Stosowano metody impulsowego oświetlenia próbek i obserwacji zmian napięcia na próbce lub zmian prądu [24]. Uzyskane przez różnych autorów, wartości ruchliwości nośników, w tym samym materiale, różnią się o kilka rzędów. Przykładowe jak podano w pracy [4] ruchliwości określone dla PVK mieszczą się w granicach  $10^{-3}$  -  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Ruchliwość halowska dla niskopoprowego PVK -  $J_2$  wyniosła 0,2 - 0,7  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Taki rozrzut otrzymanych wartości być może jest spowodowany nie tylko różnym technologicznym przygotowaniem próbek, ich defektami i zanieczyszczeniem lecz także nieodpowiednią metodyką przeprowadzonych doświadczeń, w których nie obserwuje się ruchu ładunków przez cienką próbkę lecz ich rekombinację na elektrodzie. Może to zachodzić w przypadkach gdy nośniki posiadają ruchliwość rzędu  $10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . W celu wyznaczenia ruchliwości nośników posługiwano się interpretacją charakterystyk prądowo-napięciowych [5]. W wielu pracach stwierdzono eksponencjalną zależność ruchliwości od temperatury [4, 5]. Ruchliwość nośników wzrastała ze wzrostem temperatury, a określona dla tego procesu energia aktywacji mieściła się w granicach /0,4 - 0,7/eV dla PVK. Pomimo tego, iż dane doświadczalne są jeszcze skąpe, można próbować dopasowywać do nich odpowiednie modele teoretyczne. Półprzewodniki organiczne, w tym także kompleksy z przeniesieniem ładunku, charakteryzują się dwoma rodzajami występujących w nich oddziaływań. Oddziaływania silne w ramach molekuł i oddziaływania słabe pomiędzy molekułami. Występują w związku z tym "dwa obszary" przewodnictwa. Jeden to obszar dobrego przewodnictwa w molekułach / $\pi$ -elektron/, a drugi obszar jest związany makroskopowo z całym półprzewodnikiem. Obserwowana doświadczalnie ruchliwość jest związana z najwolniej zachodzącymi procesami a więc z ruchem nośników między molekułami. Pierwszy obszar przewodnictwa może być w takim przypadku pominięty. Zjawiska zachodzące w drugim obszarze próbuje się tłumaczyć mechanizmami: pasmowym, tunelowym, skokowym. Uważa się, iż model

pasmowy ma cechy realności fizycznej jedynie w przypadkach gdy  $\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [5]. Ruchliwość określona na podstawie tego modelu maleje ze wzrostem temperatury. Zgodnie z mechanizmem tunelowym ruch nośników zachodzi dzięki bezaktywacyjnym przejściom przez bariery potencjału a więc ruchliwość nie powinna silnie zależeć od temperatury, pozostaje jedynie wybór kształtu bariery. W trzecim modelu przewodnictwo odbywa się drogą aktywacyjnych przeskoków nośników między obszarami dobrego przewodnictwa. Podniesienie temperatury zwiększa prawdopodobieństwo przeskoku. Najprawdopodobniejsza ruchliwość w takim mechanizmie wynosi  $10,005 - 0,01 / \text{cm}^2/\text{Vs}$  [6]. Niektórzy autorzy [5] zwracają uwagę na fakt, iż określone z temperaturowej zależności prądu energie aktywacji mogą być w istocie energiami aktywacyjnymi ruchliwości. Niebagatelne znaczenie dla ruchliwości nośników ma oczywiście struktura próbki. Ze względu na niekompletność opublikowanych opracowań zagadnienia te wymagają dalszych badań.

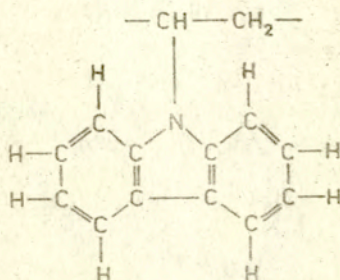
## 2. Pomiaru przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw półprzewodników polimerowych.

Chlorowcopochodne PVK /rys.6./ otrzymano dwiema metodami: poprzez wprowadzanie chlorowca do pierścienia monomeru a następnie polimeryzację albo wprowadzanie podstawnika do handlowego PVK. Reakcje podstawiania i polimeryzację rodnikową przeprowadzano w roztworach. Jako czynniki halogenujące stosowano chlorek siarczyny, brom,  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}_2$  oraz jod lub chlorek jodu. Temperatury reakcji halogenowania wynosiły od 60 do 80 °C. Temperatura reakcji polimeryzacji wynosiła 70 °C. Uzyskane polimery wytrącano z roztworu benzenu lub  $\text{CCl}_4$  za pomocą metanolu.

Kompleksy CT o stosunku molowym składników 1 : 1 otrzymywano przez zmieszanie równomolowych objętości roztworów donorów i akceptora /donor - PVK i jego halogenopochodne, akceptor - TNF, chlorekasil/.

Struktura PVK jest częściowo krystaliczna tzn. w fazie amorficznej rozmieszczone są obszary "pseudokrystalitów". Ich gęstość zależy od temperatury krystalizacji. Częściowo krystaliczna struktura PVK została określona jako włókno-azbestowe

lub piankopodobne, łańcuchy centrów krystalicznych oddalone są od siebie o  $12\text{Å}$  a odległości pomiędzy grupami karbazolowymi wynoszą  $6,47\text{Å}$ .

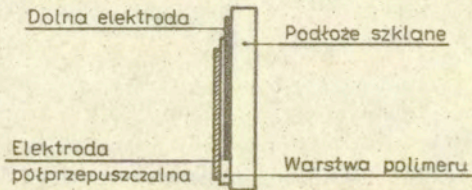


Rys. 6. Wzór chemiczny poliwinylkarbazolu /PVK/.

Modyfikacje chemiczne przez wprowadzenie chlorowców do pierścienia karbazolowego nie wpływa w zasadniczy sposób na strukturę polimeru tj. na wzajemne ułożenie łańcuchów. Natomiast ich silnie elektroujemne własności zmieniają gęstość ładunku w pierścieniu karbazolowym, co jest przyczyną obniżenia oporności elektrycznej w porównaniu z PVK. Podobne zmiany uzyskuje się przez wprowadzenie akceptora elektronów tj. utworzenie kompleksu CT.

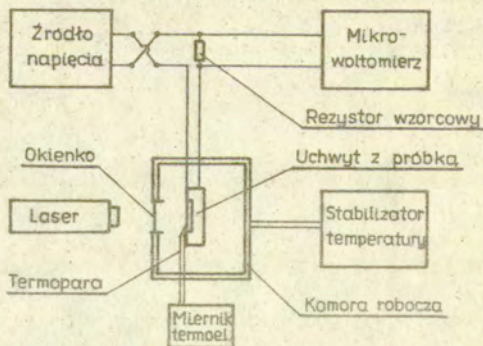
Próbki pomiarów przewodnictwa elektrycznego przygotowano w postaci cienkich warstw. Pierwotnie przewidywano wykonywanie badań zarówno elektrycznych jak i akustycznych próbek prasowanych w postaci pastylek. Jednakże stwierdzona porowatość pastylek powodowała duże zmiany mierzonych własności będących przede wszystkim funkcją zawartości porów w ośrodku. Cienkie warstwy chlorowcopolimerów PVK i ich kompleksów o grubości  $10 + 20\mu\text{m}$  nanoszono na płytkę szklaną z naporowaną elektrodą /Au lub Al/ w sposób następujący. Płytki przytwierdzono do pionowych ścianek prostokątnego naczynka o małym przekroju /mała powierzchnia parowania/, napełniano je roztworem polimeru i pozostawiono w temperaturze pokojowej do prawie całkowitego odparowania rozpuszczalnika /1-2 doby w zależności od stężenia roztworu/. W celu usunięcia śladowych ilości rozpuszczalnika, próbki wygrzewano w temperaturze  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  w ciągu 3 godzin, a następnie naporowywano górną półprzepuszczalną

elektrodę. Uzyskane w ten sposób warstwy charakteryzowały się względnie równomierną grubością w stosunku do warstw otrzymywanych metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu wylanego na poziomo umieszczonej płytce. Zmiany w grubości warstwy wynikające z zateżnienia się roztworu w miarę odparowywania rozpuszczalnika były ciągłe i nie przekraczały 15% na powierzchni  $1 \text{ cm}^2$ . Istotny wpływ na równomierność otrzymywanych warstw miało powolne odparowywanie rozpuszczalnika. W tym celu zapewniono małą powierzchnię parowania i nie przyspieszono tego procesu np. przez ogrzewanie. Schemat próbki przedstawiono na rys.7.



Rys.7. Próbka do pomiaru przewodności elektrycznej cienkich warstw.

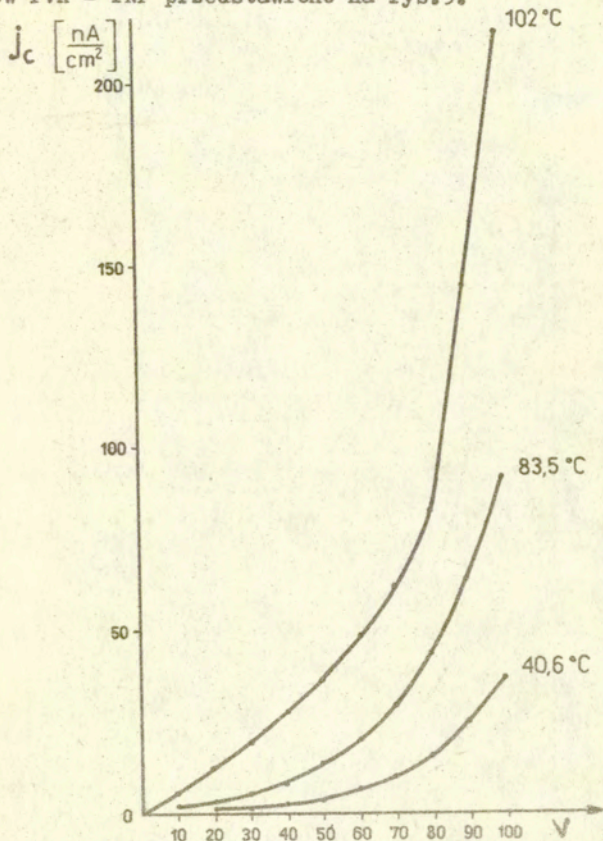
Do pomiarów wykorzystywano stanowisko służące do badania stałoprądowego przewodnictwa i fotoprzewodnictwa w funkcji natężenia i polaryzacji pola elektrycznego oraz intensywności oświetlenia. Ogólny schemat tego stanowiska przedstawiono na rys. 8.



Rys.8. Schemat stanowiska pomiarowego.

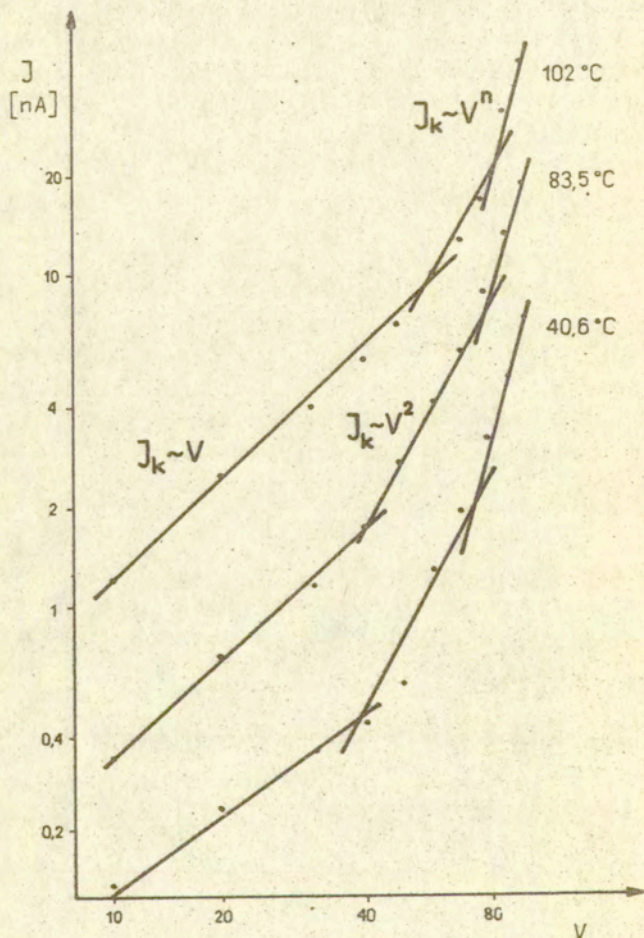
Badana próbka była połączona szeregowo z rezystorem wzorcowym o rezystancji znacznie mniejszej od rezystancji próbki i podłą-

czona ze stabilizowanym źródłem napięcia stałego. W obwodzie umieszczony był klucz do zmiany polaryzacji przykładanego na próbkę napięcia. Wartość napięcia ustalono w zakresie 1 V do 100 V. Wartość prądu płynącego przez próbkę określano drogą pomiaru spadku napięcia na rezystorze wzorcowym przy pomocy mikrowoltomierza. Próbka znajdowała się w komorze o stabilizowanej temperaturze /293 K - 443 K/. Do powierzchni próbki, w pobliżu górnej elektrody, umieszczono wycechowaną termoparę. Zmierzone wartości gęstości prądu od przyłożonego napięcia dla kompleksów PVK - TNF przedstawiono na rys.9.



Rys.9. Zależność gęstości prądu od napięcia w określonych temperaturach dla kompleksu PVK-TNF

Wyznaczone charakterystyki prądowo-napięciowe przedstawiono na rys.10 jako wykres zależności  $\ln I_c$  od  $V$ . Posiada on postać charakterystyki prądowo-napięciowej obserwowanej zwykle dla prądów ograniczonych ładunkiem objętościowym [5, 14, 39, 40] w obecności stanów pułapkowych, którymi mogą być domieszki, defekty strukturalne itp.



Rys.10. Charakterystyka prądowo-napięciowa kompleksu PVK-TNF w różnych temperaturach.



Zakładając jednorodny rozkład pułapek, w tym także głębokich, otrzymuje się następujący wzór na gęstość prądu ograniczonego ładunkiem objętościowym:

$$j = 10^{-13} \frac{\nu \mu_0 E}{d^2} \left[ \frac{e n_{c_0}}{c} - \exp(\alpha V) \right] \quad /2.1./$$

gdzie:  $\alpha = \frac{c}{N_t T}$

$c$  - pojemność rozpatrywanej struktury /kondensator płaski/

$d$  - odległość pomiędzy elektrodami

$\mu_0$  - ruchliwość nośników

$n_{c_0}$  - równowagowa koncentracja nośników bez pola elektrycznego

$\epsilon$  - przenikalność dielektryczna

Przy małych natężeniach pola elektrycznego natężenie płynącego prądu jest określone prawem Ohma a w miarę wzrostu napięcia  $U$  rośnie eksponencjalnie. Zakładając przydatność takiego modelu dla rozpatrywanych zjawisk można wyprowadzić wzór na wielkość przykładanego do próbki napięcia, przy którym prawo Ohma przestaje być spełnione [2] :

$$U_{tr} = \frac{n_{c_0} d^2}{2 \epsilon \epsilon_0} \quad /2.2./$$

Przyjmując [3] dla kompleksu PVK-TNF przenikalność dielektryczną równą 3 oraz  $U_{tr} \approx 40$  V /rys.10/ można oszacować wartość  $n_{c_0}$  na równą  $3,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Dla rozpatrywanych charakterystyk prądowo-napięciowych ważne jest również napięcie  $U_{tr}$ , dla którego wszystkie pułapki są już zapełnione i przestają wpływać na zachodzące zjawisko. Porównując omawiane wykresy z krzywymi teoretycznymi [2] można przyjąć, iż  $U_{tr} \approx 120$  V. Korzystając z zależności na koncentrację stanów pułapkowych:

$$N_t = 10^{-12} U_{tr} \frac{\epsilon}{4 \pi e d^2} \quad /2.3./$$

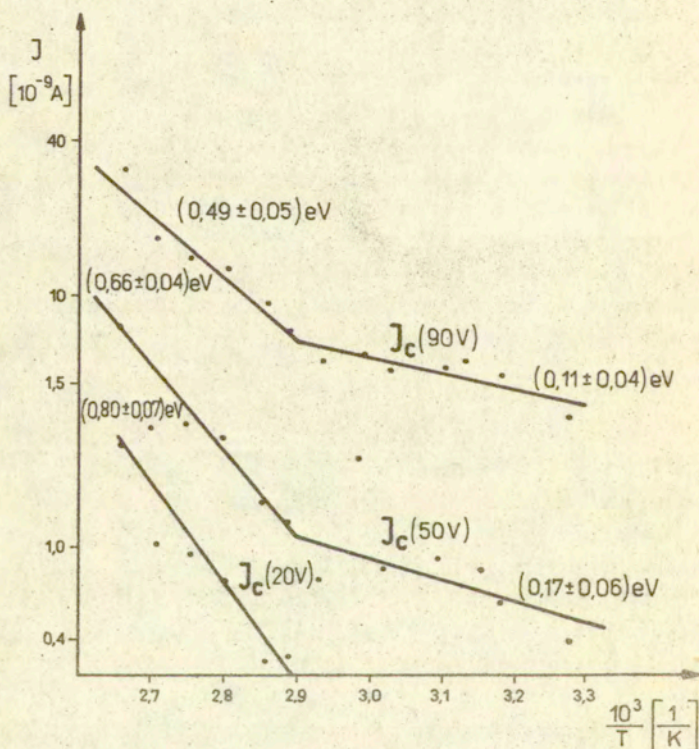
dla omawianego kompleksu otrzymano  $N_t = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Na rys.11 przedstawiono zależność natężenia prądu ciemnego i fotoprądu od odwrotności temperatury dla różnych wartości przykładanego napięcia. Natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik od temperatury wyraża się wzorem:

$$I = G_0 V \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad /2.4./$$

gdzie  $E_a$  - energia aktywacji.

Stąd określając parametry prostych aproksymujących wyniki doświadczalne przedstawione na rys. 11 można wyznaczyć wartość energii aktywacji.



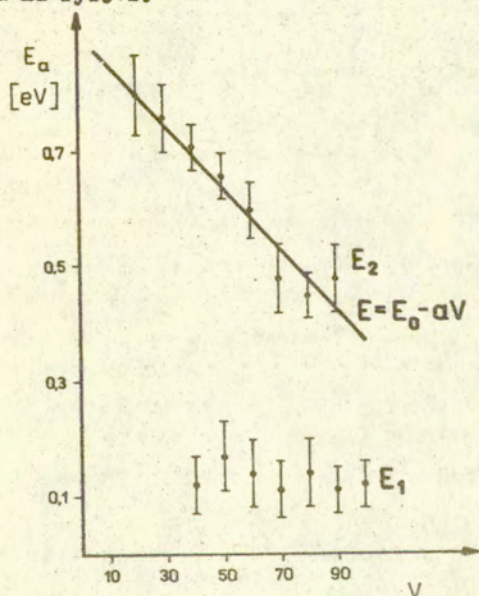
Rys. 11. Zależność natężenia prądu od temperatury dla różnych wartości przykładanego napięcia w PVK-TNF. Obliczone wartości energii aktywacji podano w eV.

Punkty odpowiadające wartościom prądu ciemnego wyraźnie układają się wzdłuż dwu przecinających się prostych. Podobny charakter zależności obserwuje się, gdy założymy przypadek pułapkowania nośników. Droga aproksymacji wyników doświadczalnych określono wartości energii aktywacji: np. dla  $U = 50$  V

$$E_1 = /0.17 \pm 0.06/ \text{ eV}$$

$$E_2 = /0.66 \mp 0.04/ \text{ eV}$$

Energia  $E_1$  może być energią aktywacji nośnika z pułapki /domieszka, defekt itp./, a energia  $E_2$  może określać inny mechanizm generacji nośników. Na rys. 11 widać, iż wyznaczone energie aktywacji zależą od przykładanego do próbki napięcia. Zależność wyznaczonej przy założeniu stosowalności wzoru /2.4/, energii aktywacji od przykładanego do próbki napięcia jest przedstawiona na rys.12.



Rys. 12. Zależność energii aktywacji od przykładanego napięcia dla kompleksu PVK-TNF

Z rys.12 wynika, iż energie  $E_1$ , w zakresie błędów pomiarowych, nie zależą od przyłożonego do próbki napięcia. Można interpret-

tować to następującą: gdy decydującym o przewodnictwie mechanizmem generacji nośników jest generacja ze stanów pułapkowych, to liczba nośników jest stosunkowo niewielka, poziom energii Fermiego znajduje się poniżej poziomu pułapek i natężenie prądu jest określone poprzez prawo Ohma. Natomiast energia aktywacji  $E_2$  zależy od przykładanego napięcia. W tym przypadku wyniki eksperymentalne dają się aproksymować prostą o równaniu

$$E = E_0 - a V \quad /2.5./$$

gdzie:

$$E_0 = /0,91 \pm 0.03/ \text{ eV}$$

$$a = /5.4 \pm 0.5/ \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{V}}$$

Dla wyjaśnienia tej zależności posłużono się wzorem /2.1/ oraz przyjęto  $n_{c_0}$  jako funkcję temperatury [14]:

$$n_{c_0} = N_c \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \quad /2.6./$$

gdzie  $E_F$  - energia Fermiego

$N_c$  - gęstość stanów energetycznych

Możemy więc wzór /2.1/ zapisać w postaci:

$$I = G' V \exp\left(-\frac{E_F - kTV}{kT}\right) \quad /2.7/$$

a zatem

$$a = 4 kT$$

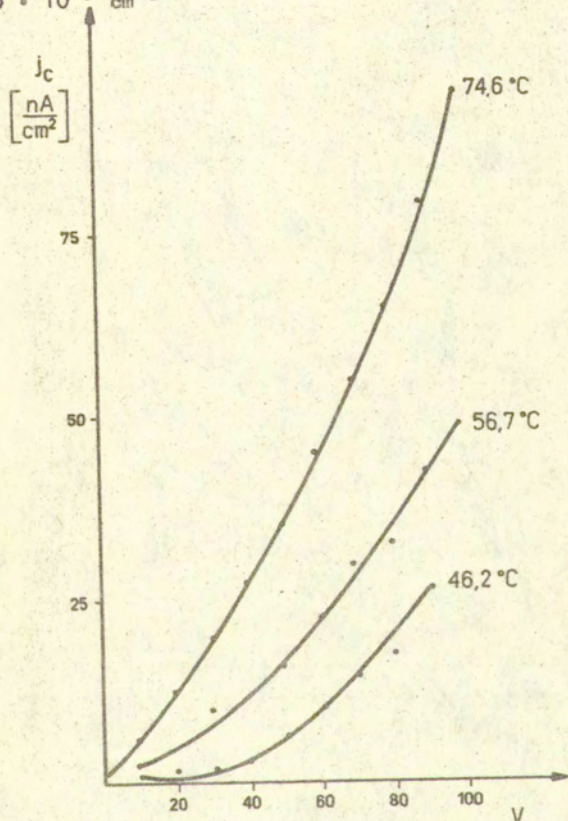
stąd można obliczyć  $N_t$  jako równe  $/6.9 \mp 0.6/ \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Porównując tę wielkość z wartością  $N_t$  oszacowaną na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych widać, iż ta ostatnia jest mniejsza o 35% lecz błąd ten najprawdopodobniej wynika ze złego szacowania wartości  $U_{tf}$ .

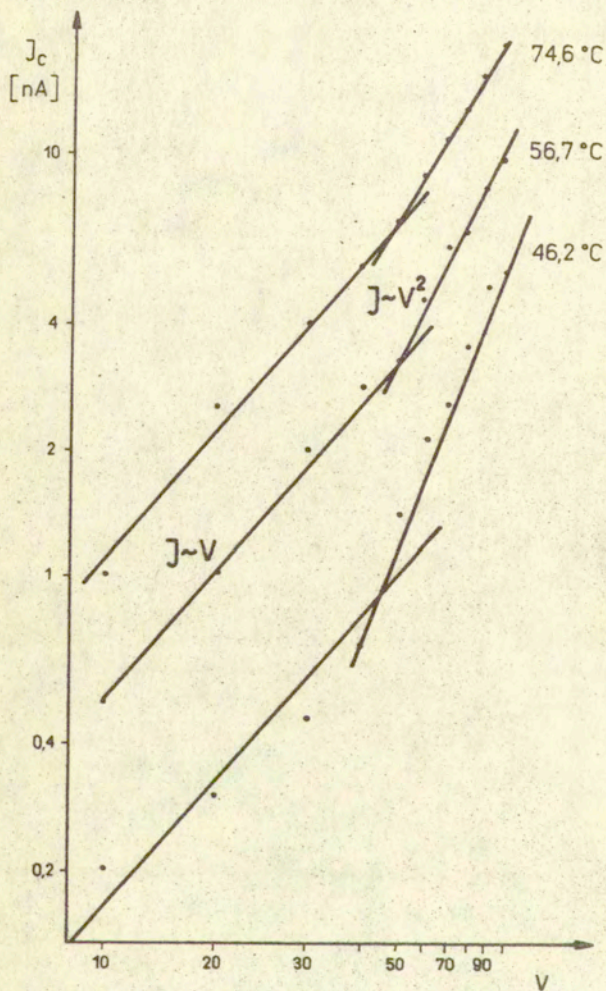
Na rys.13 przedstawiono wykresy obrazujące zależność gęstości prądu płynącego przez próbkę od wartości napięcia przyłożonego dla kompleksu 3,60Br PVK-TNF.

Te same wyniki są pokazane na rys. 14 jako wykresy zależności  $\ln I_c$  od  $\ln V$ . Wykresy te są analogiczne do tych, jakie uzyskano w trakcie badań przewodnictwa ciemnego kompleksów PVK-TNF /rys.10/. Przyjęto więc, że obserwowane zjawisko można tłumaczyć przy pomocy tego samego modelu przestrzennego. Dane doświadczalne przedstawione na rys. 13 - 14 można opisać równaniem

/2.1/. Znajdując na wykresie /rys.14/ wielkość napięcia  $U_{tr}$  50 V, przy którym natężenie prądu nie może być opisane prawem Ohma, oraz przyjmując  $\xi = 3$  można skorzystać ze wzoru /2.2/ w celu wyznaczenia koncentracji nośników bez pola elektrycznego:  
 $n_{c_0} = 4.15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$



Rys. 13. Zależność gęstości prądu od napięcia w określonych temperaturach dla kompleksu 3,6 Br PVK-TNF.



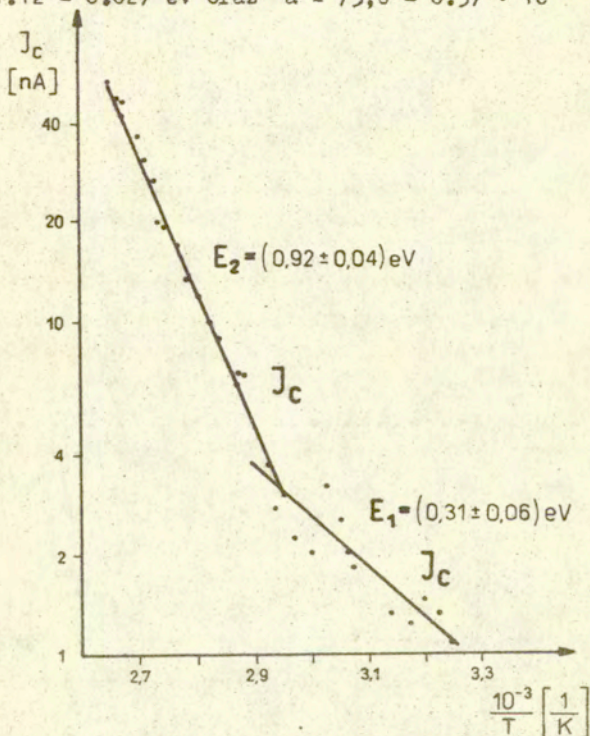
Rys. 14. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla kompleksu 3,6 Br PVK-TNF.

Na rys. 15. przedstawiono zależność natężenia prądu ciemnego i fotoprądu od odwrotności temperatury przy napięciu  $U = 50$  V. Podobnie, jak dla kompleksów PVK - TNF, zjawisko przewodnictwa można powiązać z dwoma wartościami energii aktywacji. Ich wartości wynoszą odpowiednio:

$$E_1 = /0.31 \pm 0.06/ \text{ eV}$$

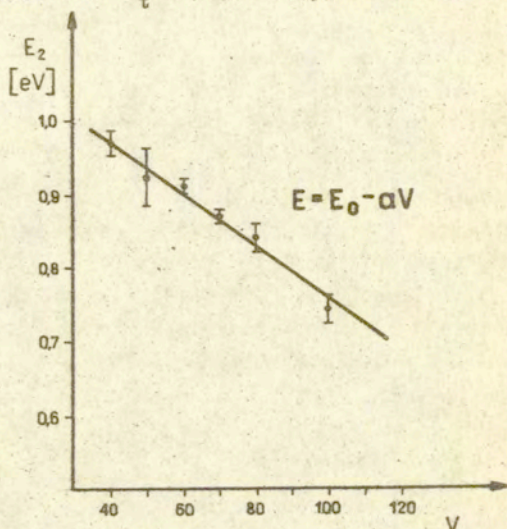
$$E_2 = /0.92 \pm 0.04/ \text{ eV}$$

Wartości energii  $E_1$  są w granicach błędów niezależne od wartości przykładanego napięcia. Zależność wyznaczonej, przy założeniu stosowalności wzoru /2.4/ energii aktywacji  $E_2$  od przykładanego do próbki napięcia jest przedstawiona na rys. 17. Wyniki doświadczalne aproksymowano prostą o równaniu /2.5/, przy czym  $E_0 = /1.12 \pm 0.02/ \text{ eV}$  oraz  $a = /3,6 \pm 0.3/ \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{V}}$



Rys. 15. Zależność natężenia prądu od temperatury dla 3,6 Br PVK-TNF

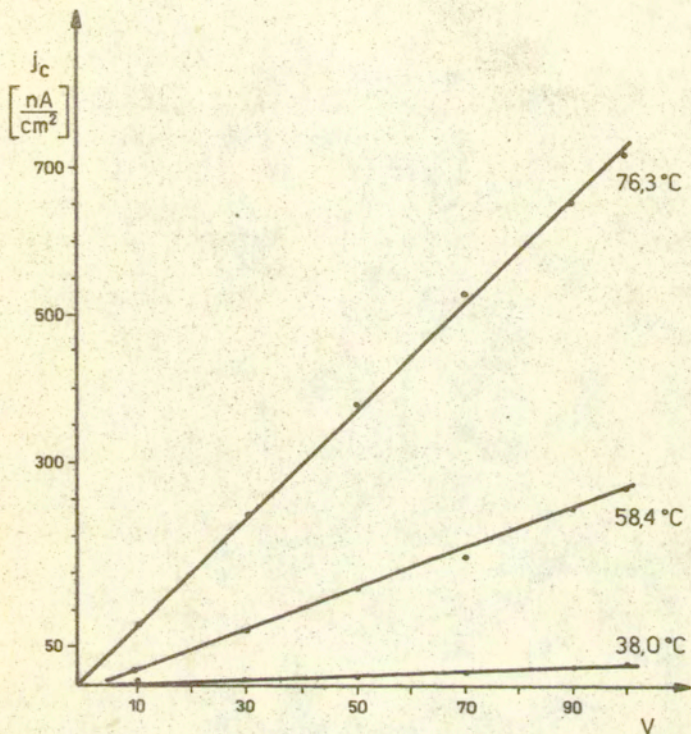
Korzystając ze wzoru /2.7/ można określić koncentrację stanów pułapkowych. Wynosi ona  $N_t = /1.0 \pm 0.5/ \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$



Rys. 16. Zależność energii aktywacji od przyłożonego napięcia dla kompleksu 3,6 Br PVK-TNF

Na rys. 17 przedstawiono zależności gęstości prądu od przyłożonego napięcia uzyskane dla kompleksu 3,6 Cl PVK-TNF. Charakterystyki prądowo-napięciowe przewodnictwa ciemnego tych kompleksów wskazują na liniową zależność prądu od napięcia. Fakt ten można tłumaczyć w różny sposób. Ponieważ w równoległe prowadzonych badaniach przewodnictwa i fotoprzewodnictwa kompleksów PVK-TNF oraz 3,6 Br PVK-TNF stwierdzono adekwatność modelu przewodnictwa ograniczonego ładunkiem przestrzennym, wobec tego model ten przyjęto za słuszny także w omawianym przypadku. Hipoteza ta została potwierdzona poprzez opis zjawiska fotoprzewodnictwa zgodny z przyjętym modelem. W ramach przewodnictwa ograniczonego ładunkiem przestrzennym charakterystyki prądowo-napięciowe mają charakter liniowy dla niskich napięć przyłożonych do próbki, a koncentracja nośników nadmiarowych jest do pominięcia. Wówczas wzór 2.1 przyjmuje postać liniową:





Rys. 17. Zależność gęstości prądu od przykładanego napięcia dla kompleksu 3,6 Cl PVK-TNF w różnych temperaturach.

$$I = 10^{-13} \frac{V \kappa_0 \epsilon}{d^2} \frac{e n c_0}{c} \quad /2.8./$$

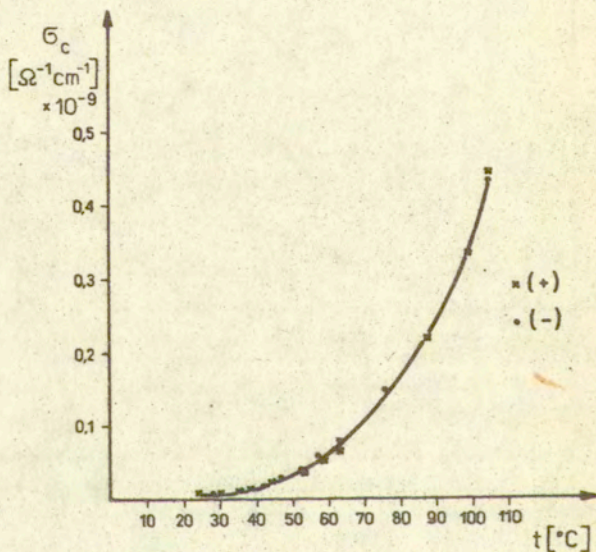
jedynie wówczas, gdy  $\alpha \cdot V \ll 1$  a więc, gdy  $V$  jest bardzo małe lub gdy  $N_t$  jest bardzo duże. Korzystając ze wzoru /2.8/ można spróbować oszacować wartość  $N_t$

$$N_t \gg \frac{C \cdot V}{d e k T}$$

w omawianym przypadku  $N_t \gg 3,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Ponieważ w zakresie stosowanych napięć nie występuje wartość  $U_{tr}$ , koncentrację nośników równowagowych  $n_{c0}$  można oszacować na  $n_{c0} \approx 8,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Na rys.18 przedstawiono zależność przewodnictwa ciemnego kompleksu 3,6 Cl PVK-TNF od temperatury. Wartość przewodnictwa nie zależała od polaryzacji przykładanego do próbki napięcia. /Podobnie było w przypadku kompleksów PVK-TNF oraz 3,6 Br PVK-TNF/.



Rys. 18. Zależność przewodnictwa od temperatury dla kompleksu 3,6 Cl PVK-TNF.

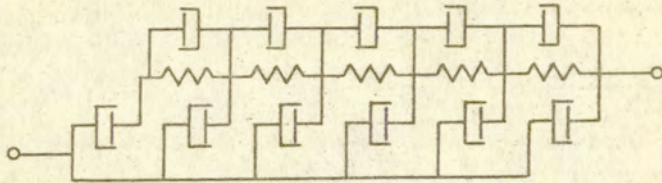
Wyznaczone wielkości energii aktywacji dla wszystkich badanych związków i przy wybranych napięciach /50 V i 100 V/ przedstawiono w tabelicy 7.

Tabela 1. Energia aktywacji badanych związków

Związek	Napięcie [V]	Energia aktywacji [eV]
PVK	50	0,2
PVK-TNF	50	0,66 $\pm$ 0,04 0,17 $\pm$ 0,06
PVKBr <sub>2</sub> - TNF	50	0,92 $\pm$ 0,04 0,31 $\pm$ 0,06
PVKCl <sub>2</sub> - TNF	50 100	0,64 $\pm$ 0,03 0,63 $\pm$ 0,05
PVKCl <sub>2</sub>	50	0,65 0,12
PVKBr <sub>2</sub>	50	0,32 0,2

### 3. Propagacja fal akustycznych w cienkich warstwach polimerów.

Polimery odznaczają się złożonymi własnościami sprężysto-lepkimi. Złożoność polega na tym, iż nie można opisać mechanicznych własności polimerów przez zsumowanie sił sprężystych i sił lepkich /model Voigta/, czy też zsumowanie deformacji lepkiej i sprężystej /model Maxwella/. Do opisu własności mechanicznych polimerów należy zastosować bardziej złożone modele, będące kombinacjami liniowymi prostej sprężystości i lepkości [41], a nawet w niektórych przypadkach należy uwzględnić nienewtonowski charakter niektórych składników lepkości [42]. Modele takie odznaczają się wieloma czasami relaksacji, a nawet ciągłym widmem czasów relaksacji. Wynika to ze złożonego charakteru cząsteczek polimerów, w których oprócz mechanizmów związanych z ich przemieszczaniem się występuje wiele mechanizmów przemieszczenia się poszczególnych mniejszych lub większych członów cząsteczek. Mason [43] zastosował dynamiczny model przedstawiony na rys. 19. Model ten pozwolił z dostateczną dokładnością wyjaśnić przebieg widma czasów relaksacji dla niektórych



Rys. 19. Model cząsteczki polimeru polimerów w ograniczonym zakresie częstotliwości.

W przypadku ciągłego widna czasów relaksacji o gęstości widmowej  $H(\tau)$ , prędkość propagacji i współczynnik pochłaniania można przedstawić wzorami:

$$c^2 = \frac{1}{\rho} \left[ E_0 + \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 \tau H(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \right] \quad 13.1/$$

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^2} \left[ \eta_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \right] \quad 13.2/$$

gdzie  $E_0$  - moduł Younga

$\eta_{\infty}$  - współczynnik lepkości dla bardzo dużych częstotliwości  $\omega$

Pomiary  $c$  i  $\alpha$  w dużym zakresie częstotliwości i temperatur pozwalają wyznaczyć gęstość widmową  $H(\tau)$  i zależności  $E(\omega)$  oraz  $\eta(\omega)$ . W praktyce eksperymentalnej stosuje się najczęściej pomiary pochłaniania fal ultradźwiękowych i tarcia wewnętrznego jako bardziej czułe na procesy relaksacyjne niż prędkość rozchodzenia się fal ultradźwiękowych.

Pomiary prędkości propagacji fal ultradźwiękowych oraz jej zmian pod wpływem różnych czynników zewnętrznych dają cenne informacje w zakresie sił wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami i jej ogniwami. Ponieważ siły wzajemnego oddziaływania warunkują również wiele innych własności polimerów można spodziewać się związku pomiędzy prędkością rozchodzenia się ultradźwięków i niektórymi wielkościami nie mechanicznymi. Poniżej zostaną omówione pewne propozycje w tym zakresie. Badania własności mechanicznych cienkich warstw polimerowych najwygodniej jest prowadzić metodami fal powierzchniowych.

Rozważmy falę powierzchniową, tzn. falę zanikającą w głąb ośrodka. Niech fala propaguje się po płaszczyźnie /rys. 20/, wówczas rozwiązanie równania falowego będzie kombinacją liniową następujących wyrazów [43]

$$U_1 = \alpha_1 \exp [ik l_3 x_3] \exp [ik (l_1 x_1 + l_2 x_2 - vt)] \quad /3.3/$$

gdzie:

$l_1, l_2$  - cosinusy kierunkowe określające kierunek wektora  $k$ ,

$l_3$  - stała zanikania w głąb ośrodka,

$\alpha_i$  - wektory własne.

Jeżeli w równaniu ruchu uwzględnic prawo Hooke'a

$$T_{ik} = C_{iklm} \cdot U_{em} \quad /3.4/$$

oraz wyrażenie /3.3/, otrzymamy:

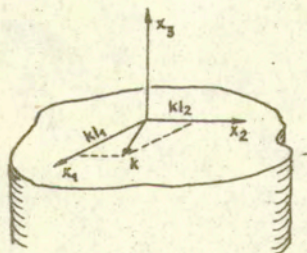
$$(\Gamma_{ik} - \delta_{ik} \rho v^2) \alpha_i = 0 \quad /3.5/$$

gdzie  $\Gamma_{ik} = l_j l_{ik} C_{ikjl}$

Równanie charakterystyczne równania /3.5/ ma postać:

$$|\Gamma_{ik} - \delta_{ik} \rho v^2| = 0 \quad /3.6/$$

i można go rozpatrywać jako równanie trzeciego stopnia ze względu na  $v^2$  z parametrem  $l_3$  lub równanie szóstego stopnia na  $l_3$  z parametrem  $v$ . Wygodniej jest dla obliczeń przyjąć



Rys. 20. Układ współrzędnych przyjęty w rozważaniach dotyczących propagacji fal powierzchniowych.

drugi wariant. Przyjmując więc wartość parametru  $v$ , z równa-

nia /3.6/ wyznaczamy trzy wartości stałej zaniku  $l_3$ , zaś z równania /3.5/ odpowiadające tym trzem stałym trzy wektory własne  $x_1$ . Ogólne rozwiązanie równania ruchu w rozważanym przypadku będzie więc miało postać:

$$U_i = \sum_{n=1}^3 C_n a_i^{(n)} \exp \left[ ik \left( l_1 x_1 + l_2 x_2 + l_3 x_3 - vt \right) \right] \quad /3.7/$$

Należy teraz sprawdzić, czy wyrażenie /3.7/ przy danej wartości parametru  $v$  spełniają warunki brzegowe oraz z warunków tych wyznaczyć współczynniki  $C_1, C_2, C_3$ .

Naprężenie na powierzchni granicznej winno być równe zeru, tzn.

$$T_{3i} = C_{3ikl} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} = 0 \quad \text{dla } x_3 = 0 \quad (i=1,2,3) \quad /3.8/$$

Wstawiając /3.7/ w /3.8/ otrzymuje się trzy równania jednorodne na nieznane współczynniki  $C_n$ . Warunkiem nietrywialnego rozwiązania takiego układu jest zerowanie się wyznacznika współczynników przy niewiadomych  $C_n$

$$d_{mn} = C_{m3kl} \alpha_k^{(n)} l_1^{(n)} \quad l_1^{(1)} = l_1 \quad l_2^{(2)} = l_2 \quad /3.9/$$

Jeżeli wartość parametru  $v$  była wybrana właściwie, to wyznacznik /3.9/ zeruje się i wówczas z równań /3.8/ można wyznaczyć stosunki pomiędzy  $C_n$ . W przypadku niezzerowania się wyznacznika /3.9/ należy obliczenia powtórzyć dla innych wartości parametru  $v$ .

W przypadku ośrodka izotropowego obliczenia można wykonać analitycznie. Można wówczas wykazać, że wyznacznik /3.9/ zeruje się dla prędkości spełniającej równanie

$$\left[ 2 - \left( \frac{v}{v_t} \right)^2 \right]^2 = 4 \left[ 1 - \left( \frac{v}{v_t} \right)^2 \right]^{1/2} \left[ 1 - \left( \frac{v}{v_t} \right)^2 \right]^{1/2} \quad /3.10/$$

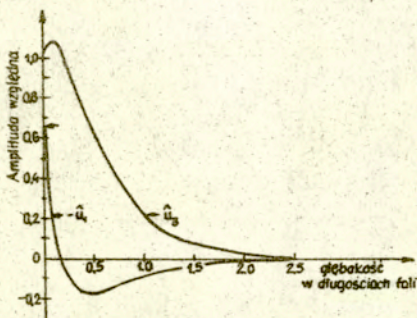
Znając wartość prędkości z równania /3.10/ wyznacza się stosunki pomiędzy współczynnikami  $C_n$ , wówczas składowe przemieszczenia otrzymują postać:

$$\begin{aligned} U_1 &= C \left[ \exp ik l_3^{(3)} x_3 - A \exp ik l_3^{(2)} x_3 \right] \exp ik (x_1 - vt) \\ U_2 &= 0 \\ U_3 &= -C \left[ 1 - \left( \frac{v}{v_t} \right)^2 \right] \left[ \exp ik l_3^{(3)} x_3 - \frac{1}{A} \exp ik l_3^{(2)} x_3 \right] \exp ik (x_1 - vt) \end{aligned}$$

gdzie

$$A = \left[ 1 - \left( \frac{\nu'}{\nu_L} \right)^2 \right]^{1/4} \left[ 1 - \left( \frac{\nu'}{\nu_T} \right)^2 \right]^{1/4}$$

Z ostatnich wzorów wynika, iż cząsteczki ośrodka poruszają się po elipsach w płaszczyźnie  $x_1x_3$



Rys.21. Zależność względnej amplitudy składowej poprzecznej  $U_3$  i podłużnej  $U_1$  w zależności od głębokości w jednostkach długości fali dla materiału izotropowego.

Prędkość fali powierzchniowej wyznaczona jest poprzez prędkość fal podłużnych i poprzecznych. Wobec tego znając jedną z tych prędkości i prędkość fali powierzchniowej można wyznaczyć drugą.

#### 4. Pomiar parametrów propagacji fal powierzchniowych w cienkich warstwach polimerów.

Celem zbadania własności sprężystych związków PVK zakładano pierwotnie pomiary prędkości objętościowych fal akustycznych pastylek, jak podano w rozdziale 2. Z uwagi na wspomniane błędy pomiaru wprowadzone przez pory opracowano metodę pomiaru propagacji fal powierzchniowych w układach warstwowych polimer - podłoże piezoelektryczne.

Stosowanym materiałem falowodowym był kwarc o cięciu Y. Wybór tego materiału podyktowany był łatwą dostępnością odpowiednich płytek oraz ściśle określonymi własnościami mechanicznymi i piezoelektrycznymi. Na wypolerowanej powierzchni płytki

kwarcowej o wymiarach 15 x 50 x 5 mm wykonywano metodą fotolitografii zestawy przetworników międzypalczastych. Każdy z przetworników składał się z 19 par elektrod - liczby optymalnej dla kwarcu o danym cięciu. Po wykonaniu procesu fotolitografii, na podłoże kwarcowe wylewano warstwę badanego półprzewodnika polimerowego. Po wykonaniu pomiarów prędkości fali powierzchniowej przy danej grubości warstwy, nanoszono następną warstwę związku. Po każdorazowym naniesieniu i wyschnięciu polimeru, układ wygrzewano w temperaturze około 180 °C w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika. Z każdego związku wykonywano kilkanaście próbek co pozwalało eliminować próbki o dużych nierównomiernościach grubości. Ponadto, dwu lub trzykrotne nanieszenie polimeru na podłoże z kilkoma różnymi przetwornikami pozwalało na uzyskanie wielu punktów pomiarowych. W celu wykonania pomiarów dyspersji prędkości sprężystych fal powierzchniowych wykorzystano kilka metod pomiarowych:

Metoda fazowo - interferencyjna polega na pomiarach częstotliwości zgodności faz w paśmie przenoszenia przetworników międzypalczastych. Szerokość pasma przenoszenia symetrycznego przetwornika międzypalczastego wynosi:

$$\Delta f = \frac{f_0}{N_0} \quad /4.1/$$

gdzie:  $N_0$  - ilość par elektrod /palców/,

$f_0$  - częstotliwość rezonansu.

Częstotliwość przy górnej granicy pasma:

$$f_g = f_0 + \frac{\Delta f}{2} = f_0 \frac{2N_0 + 1}{2N_0} \quad /4.2/$$

Gdy odległość między środkami przetworników wynosi  $L$ , wtedy ilość długości fal przy częstotliwości rezonansu mieszcząca się w tej odległości wynosi  $L/\lambda_m = m_0$ . Przy granicy pasma ilość długości fal będzie równa:

$$m_0 + \Delta m = \frac{L}{\lambda_0} + \Delta m \quad /4.3/$$

Długość fali przy tej częstotliwości:

$$\lambda = \frac{L}{m_0 + m} = \frac{v_f}{f_g} = \frac{v_f}{f_0} \cdot \frac{2N_0}{2N_0 + 1} \quad /4.4/$$



Po elementarnych przekształceniach:

$$\Delta m = \frac{L}{2 N_0 \cdot \lambda_0} \quad /4.5/$$

Ponieważ  $N_0 \lambda_0$  jest szerokością przetwornika, to przy założeniu, że  $L$  jest równa podwójnej szerokości przetwornika, wtedy  $\Delta m = 1$ . Ogólnie mówiąc, gdy :

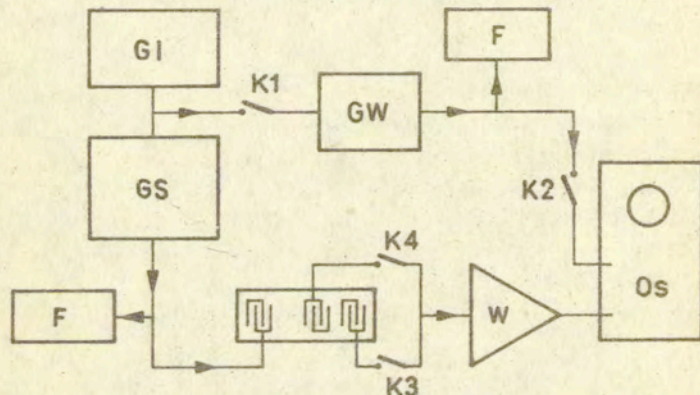
$$N < \Delta m < N + 1$$

gdzie  $N$  - liczba naturalna, to w paśmie przetwornika może być  $2N + 1$  zgodności faz pomiędzy sygnałem podawanym i odbieranym. Jest to prosty dowód na to, że projektując układ przetworników można przewidzieć bezwzględną liczbę długości fal mieszczących się między przetwornikami. Znając tę liczbę przy mierzonej częstotliwości zgodności faz, określamy prędkość fazową przy tej częstotliwości.

Istnieje wiele sposobów pomiaru przesunięcia fazy dwóch sygnałów. Porównanie faz z dokładnością około 1% może być dokonywane za pomocą oscyloskopu z identycznymi kanałami X i Y. Kilkanaście lat temu wprowadzono miernik amplitudy i różnicy faz zwany woltmierzem wektorowym lub wektorometrem. Są to typowe urządzenia szerokopasmowe. Umożliwiają one pomiar różnicy faz z dokładnością około  $1^\circ$  w zakresie częstotliwości od 1 MHz do 1 GHz.

Metodę bezpośredniego pomiaru czasu opóźnienia impulsu realizować można w układzie przedstawionym na rys. 22. W układzie tym generator impulsowy bramkuje generator sygnałowy, z którego impuls wypełniony częstotliwością działania przetworników międzypalczastych po przejściu przez próbkę zobrazowany jest na ekranie oscyloskopu. Najprostszym pomiarem /przy otwartych kluczach K1 i K2/ będzie bezpośredni odczyt czasu z ekranu oscyloskopu. Dużym ułatwieniem jest wyposażenie niektórych oscyloskopów z rozświetlaną podstawą czasu. Inna realizacja tej metody polega na przyłączeniu do drugiego wejścia oscyloskopu generatora wypełniającego /zamknięty klucz K2/. Może on generować przebieg sinusoidalny lub prostokątny. Do odległości czasowej między impulsami z dwóch przetworników dopasowuje się kilka lub kilkanaście okresów generatora wypełniającego, którego częstotliwość pracy jest mierzona. Znając częstotliwość i odczytu-

jąc z ekranu oscyloskopu ilość wypełniających okresów, obliczamy czas opóźnienia między badanymi sygnałami. Trzeci rodzaj pomiarów polega na zastosowaniu jako generatora wypełniającego, generatora impulsów prostokątnych z regulowanym czasem wypełnienia. W pomiarze tym generator impulsowy wyzwala generator wypełnienia /zamknięte klucze K1, K2, i K3, otwarty K4/. Regulując czas wypełnienia odczytujemy czas opóźnienia z czasomierza. Przeprowadzając ten sam pomiar dla innej drogi propagacji /zamknięty K4, otwarty K3/ i odejmując od siebie odczytane czasy, otrzymujemy czas opóźnienia na drodze między dwoma przetwornikami odbiorczymi. Postępowanie takie pozwala pozbyć się czasu opóźnienia w aparaturze elektronicznej.

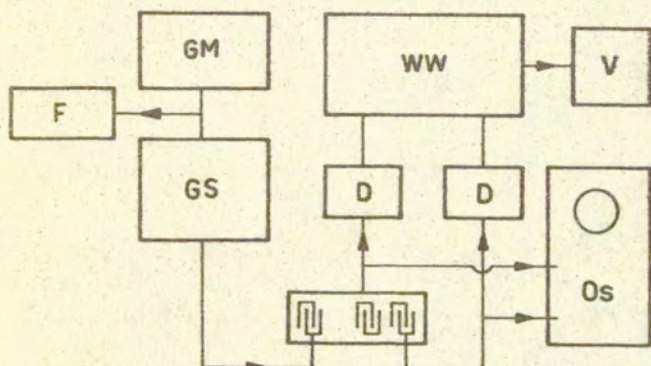


Rys. 22. Układ do pomiarów czasu opóźnienia impulsów.

GS - generator sygnałowy, GI - generator impulsowy, GW - generator wypełnienia, F - falomierz /częstotłomierz-czasomierz/, W - wzmacniacz, Os - oscyloskop, K - klucz.

Metoda nakładania impulsów. Idea metody jest następująca [44]. Impuls elektryczny z generatora impulsów nanosekundowych podawany jest na jeden z przetworników międzypalczastych. Sygnały z dwóch przetworników odbiorczych podawane są na dwa wejścia oscyloskopu dwukanałowego. Dobiera się tak częstotliwość pracy generatora aby impulsy na ekranie pokryły się. Odwrotność tej częstotliwości jest czasem opóźnienia impulsu na

drodze między dwoma przetwornikami odbiorczymi. Nową odmianę tej metody realizuje układ pomiarowy przedstawiony na rys. 23. W układzie tym sygnał zmodulowany amplitudowo podawany jest podobnie jak poprzednio na jeden z przetworników. Z dwóch przetworników odbiorczych sygnały podawane są na dwa wejścia oscyloskopu, a po demodulacji na woltomierz wektorowy. Przy zmianie niskiej częstotliwości generatora modującego nakładamy zgrubne sygnały na ekranie oscyloskopu, następnie precyzyjnie, ustawiając zero przesunięcia fazy sygnałów małej



Rys. 23. Układ pomiarowy w metodzie nakładania impulsów.

GM - generator modujący, WW - woltomierz wektorowy, D - detektor. Pozostałe oznaczenia z rys.22.

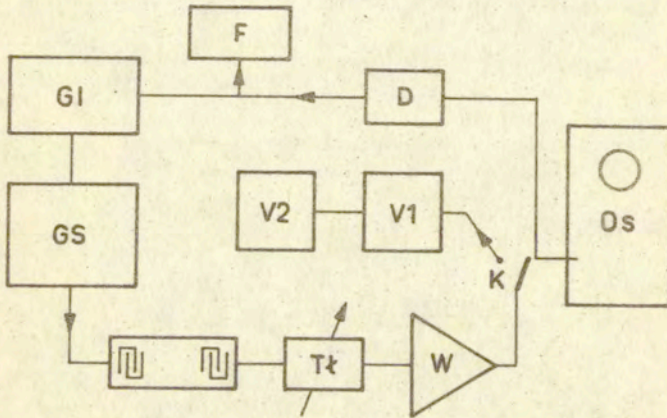
częstotliwości, na woltomierzu wektorowym. W celu dokładnego ustalenia zera fazy, do wyjścia analogowego woltomierza wektorowego dołączony jest woltomierz cyfrowy. Podobnie jak poprzednio, częstotliwość pracy generatora modującego jest odwrotnością czasu opóźnienia między przetwornikami odbiorczymi.

Metoda autocyrculacji impulsu. Pomiary tą metodą przeprowadza się przy pomocy układu przedstawionego na rys.24. W układzie tym impuls wypełniony częstotliwością działania przetworników, po przejściu przez badaną próbkę jest detekowany. Po detekcji w.cz. wyzwala generator impulsowy i działanie układu powtarza się. Odwrotność mierzonej częstotliwości autocyrculacji jest związana z czasem przejścia impulsu po badanym podłożu:

$$\frac{1}{T} = t_x + T \quad /4,6/$$

gdzie:  $t_x$  - czas opóźnienia w badanej próbie,  $T$  - czas opóźnienia w elementach układu elektronicznego.

Wykonując pomiary dla innej drogi propagacji i odejmując odwrotności dwóch otrzymanych częstotliwości uzyskujemy czas opóźnienia na odległości równej różnicy długości dróg propagacji. Pozwala to wyeliminować czas opóźnienia w układzie elektronicznym.



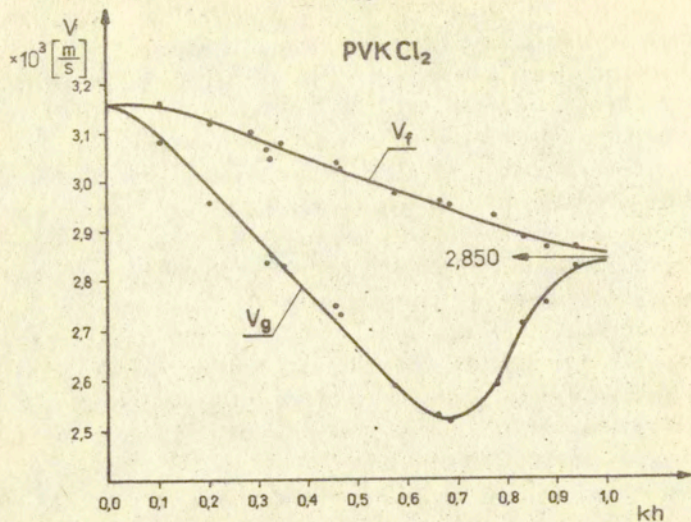
Rys.24. Układ pomiarowy w metodzie autocyrculacji impulsu.  
 $Tł$  - tłumik UHP,  $V_1$  - woltomierz analogowy,  
 $V_2$  - woltomierz cyfrowy. Pozostałe oznaczenia jak na rys. 23.

Zestaw: tłumik, wzmacniacz oraz woltomierze, pozwala ustalać równość amplitud impulsów w pomiarach, co eliminuje błąd startu generatora impulsów. Zastosowany oscyloskop służy jedynie do obserwacji działania układu.

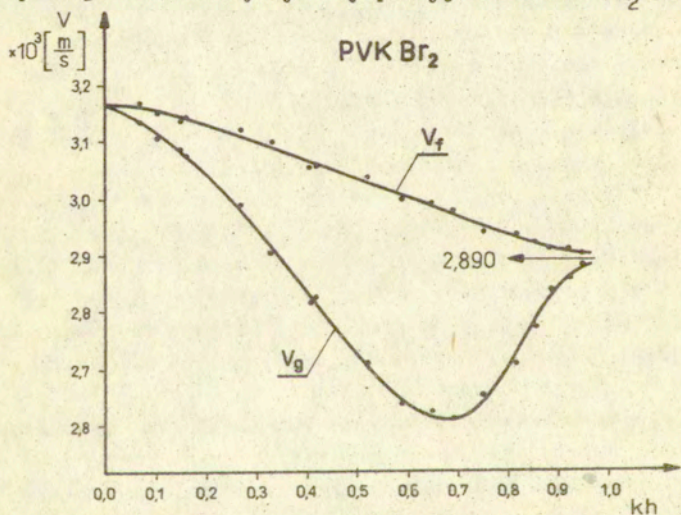
Metoda rezonansowa jest prostą metodą wyznaczania prędkości fazowej przez pomiar częstotliwości rezonansu przetwornika międzypalczastego o znanym okresie. Dokonać tego można mierząc charakterystykę rezonansową mostkiem impedancji. Częstotliwość przy maksymalnej przewodności w pętli rezonansowej jest częstotliwością rezonansu [45]. Można ją także wyznaczyć z

pomiarów charakterystyki amplitudowo - częstotliwościowej przetwornika, wykonanych przy pomocy wobulooskopu, woltomierza wektorowego lub analizatora widma.

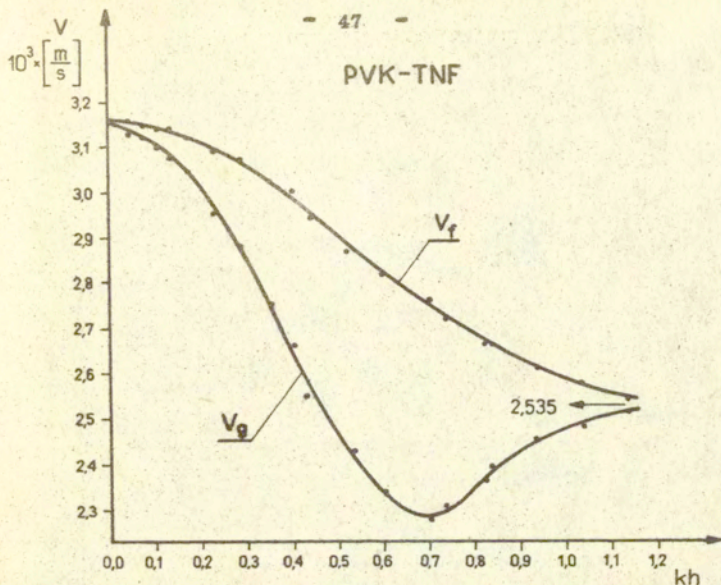
Badany układ warstwowy składa się z dwóch materiałów o różnych własnościach sprężystych, dlatego też występuje w tym układzie dyspersja prędkości. Obserwujemy wtedy przy zmianie częstotliwości propagującej się fali lub grubości warstwy zmianę prędkości fazowej i prędkości grupowej. Z teorii układów warstwowych [46] wynika, że gdy warstwa "obciąża" podłoże, czyli gdy współczynnik sprężystości materiału warstwy są mniejsze od odpowiednich współczynników materiału podłoża, to w miarę wzrostu częstotliwości /zmniejszenie długości fali/ i grubości warstwy, wartość prędkości akustycznej fali powierzchniowej zmienia się od wartości prędkości fali na swobodnym materiale podłoża i dąży do wartości prędkości w czystym materiale warstwy. Wynika to z tego, że powierzchniowa fala akustyczna z definicji jest falą zanikającą w odległości kilku jej długości od swobodnej powierzchni materiału na którym się propaguje i wtedy przy wzroście grubości warstwy oraz zmniejszaniu się długości fali większa część energii pola akustycznego transmituje się w warstwie, która teraz decyduje o jego własnościach. Wykonano pomiary dyspersji prędkości fazowej i grupowej trzech pierwszych modów propagacji fali powierzchniowej dla sześciu półprzewodzących związków polimerowych. Charakterystyki dyspersyjne pierwszego modu fali powierzchniowej dla badanych związków podano na rys. 25 - 29. Przy  $kh \rightarrow \infty$  prędkość fazowa i grupowa dążą asymptotycznie do prędkości fali Rayleigh a na powierzchni litego materiału półprzewodzącego polimeru. Zależności dyspersyjnej nie udało się otrzymać dla PVK. Było to spowodowane tym, że materiał ten po wyschnięciu nie tworzył jednolitej warstwy i częściowo odpryskiwał od podłoża kwarcowego. Działo się tak przy grubościach warstwy większych od kilku mikrometrów. Podano jednak wyniki dla PVK, które są obarczone dużą niepewnością. Możliwość rozróżnienia dwóch wyższych modów fali powierzchniowej propagujących się w tym układzie materiałów, których prędkości przy  $kh \rightarrow \infty$  dążą asymptotycznie do prędkości objętościowej fali ścinania materiału warstwy, pozwoliły zmierzyć te prędkości dla badanych polimerów. Ponadto wolniejszy zanik amplitud



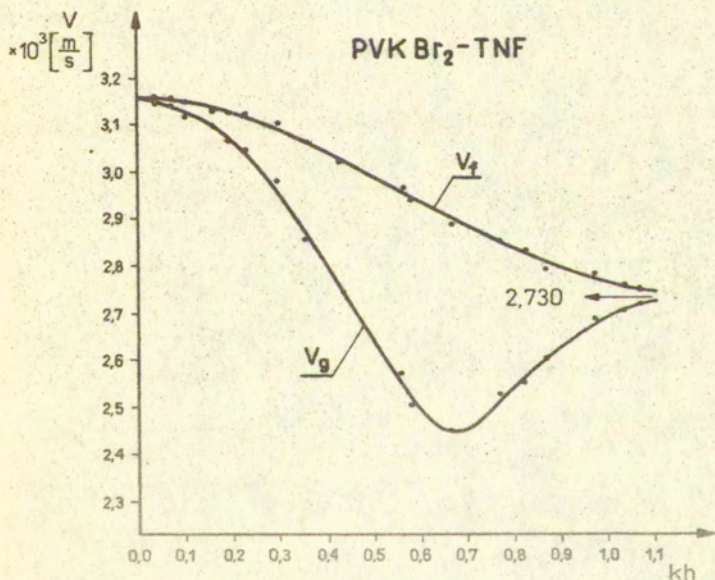
Rys. 25. Charakterystyki dyspersyjne dla PVK-Cl<sub>2</sub> na kwarcu.



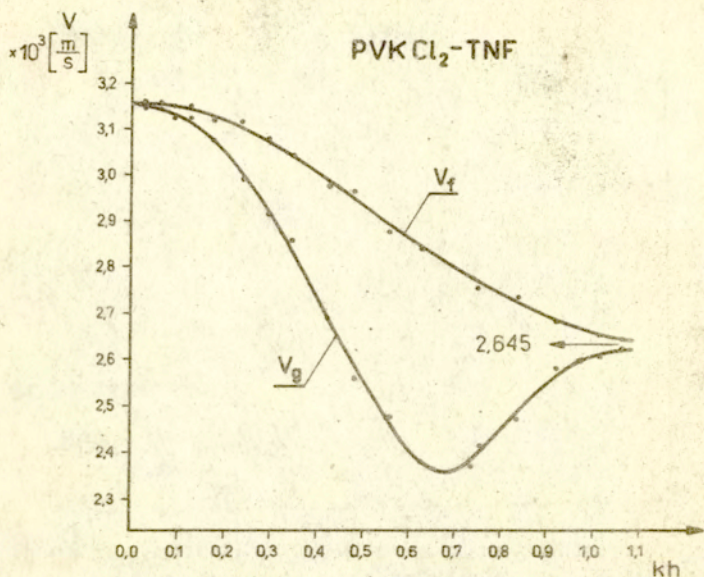
Rys. 26. Charakterystyki dyspersyjne dla PVK-Br<sub>2</sub> na kwarcu.



Rys. 27. Charakterystyki dyspersyjne dla PVK-TNF na kwarcu.



Rys. 28. Charakterystyki dyspersyjne dla PVK Br<sub>2</sub>-TNF na kwarcu.



Rys. 29. Charakterystyki dyspersyjne dla PVK Cl<sub>2</sub>-TNF na kwarcu.

Tablica 2. Zmierzone prędkości fal akustycznych dla badanych związków.

Związek	$c_R$	$c_t$	$c_l$
PVK	2600	2810	5135
PVK-Br <sub>2</sub>	2890	3120	5763
PVK-Cl <sub>2</sub>	2850	3065	5906
PVK-TNF	2535	2890	4120
PVKBr <sub>2</sub> -TNF	2730	3020	4746
PVKCl <sub>2</sub> -TNF	2645	2900	4767



przemieszczeń drgających cząstek dla wyższych modów przy danej grubości warstwy daje wolniejszy zanik amplitudy odbieranych sygnałów pochodzących od tych modów ze wzrostem grubości warstw. Powyższe, pozwoliło na pomiary dyspersji wyższych modów przy dużych grubościach warstw i na otrzymanie prędkości fal poprzecznych dla tych warstw bez żądanych pomiarów całych charakterystyk dyspersyjnych.

Znając prędkość fali Rayleigh'a  $V_R$  i prędkość objętościowej fali ściniania  $V_t$  dla konkretnego związku można wyznaczyć prędkość objętościowej fali podłużnej  $V_L$  ze znanego wzoru Rayleigh'a

$$\left[2 - \left(\frac{V_R}{V_t}\right)^2\right] = 4 \left[1 - \left(\frac{V_R}{V_t}\right)^2\right]^{1/2} \left[1 - \left(\frac{V_R}{V_t}\right)^2\right]^{1/2} \quad /4.7/$$

Otrzymane wartości prędkości dla wszystkich związków podano w tabelicy 2.

Mierzone wartości prędkości fali Rayleigh'a i fali poprzecznej obciążone są błędem  $\approx 1\%$ . Błąd ten spowodowany jest głównie nierównością grubości nanoszonych warstw. Grubości te zmieniały się w granicach 30%, lecz wielokrotne pomiary pozwoliły zmniejszyć błąd wyznaczania prędkości do około 1%. Można także zauważyć z podanych wykresów, że przy wzroście  $kh$ , prędkości coraz mniej zależą od grubości warstwy.

### 3. Akustyczna metoda wyznaczania energii aktywacji nośników przewodnictwa elektrycznego.

W pracy [47] pokazano istnienie związku pomiędzy szerokością przerwy energetycznej  $E_g$  półprzewodników i prędkością rozchodzenia się ultradźwięków  $c$  dla półprzewodników nieorganicznych. W niniejszym opracowaniu przedstawimy próbę powiązania energii aktywacji nośników prądu elektrycznego w polimerach z prędkością propagacji ultradźwięków.

W związku z tym przytoczymy rozumowanie, które doprowadziło do związku  $E_g$  i  $c$  w półprzewodnikach nieorganicznych.

Wyznaczenie energii aktywacji  $E_g$  z pomiarów akustycznych okazało się również możliwe. Istnieje bowiem związek energii aktywacji i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej, który można uzasadnić na podstawie następujących rozważań. Za punkt

wyjścia przyjęto znaną zależność termodynamiczną:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad /4.8/$$

gdzie: U - energia wewnętrzna kryształu,

p - ciśnienie,

T - temperatura,

V - objętość

Moduł ściśliwości  $K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  można wyrazić poprzez prędkości propagacji fali akustycznej. Dla ciał izotropowych

$$K = \rho \left( c_l^2 - \frac{4}{3} c_t^2 \right) \quad /4.9/$$

gdzie:  $\rho$  - gęstość,

$c_l$  - prędkość podłużnej fali akustycznej,

$c_t$  - prędkość poprzecznej fali akustycznej.

Podstawiając wyrażenie /4.9/ do /4.8/ otrzymamy:

$$-V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = \rho \left( c_l^2 - \frac{4}{3} c_t^2 \right) - T \frac{\partial}{\partial T} \left[ V \rho \left( c_l^2 - \frac{4}{3} c_t^2 \right) \right] \quad /4.10/$$

Ponieważ energia kinetyczna nie należy bezpośrednio od objętości, dla  $T \approx 0$  równanie /4.10/ możemy zapisać:

$$-V \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2}\right)_T = \rho \left( c_l^2 - \frac{4}{3} c_t^2 \right) \quad /4.11/$$

gdzie  $\phi$  - energia potencjalna oddziaływania między atomami.

Energię potencjalną można przedstawić jako:

$$\phi = A e^{-R/2} - \frac{B_1}{R^n} - \frac{B}{R} \quad /4.12/$$

Pierwszy składnik wzoru /4.12/ przedstawia siły odpychania, drugi siły przyciągania typu walencyjnego, ostatni siły przyciągania typu jonowego. Ze wzoru /4.12/ można otrzymać wyrażenie:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial R^2} = A_1 \phi + A_2 \phi_j \quad /4.13/$$

$$A_1 = \frac{n[a(n+1) - R]}{aR(an+R)}$$

$$A_2 = \frac{[an^2 + R(n^2 + n - 2)]}{R^2(an + R)}$$

$\phi_j$  - składowa jonowa w całkowitym wiązaniu.  
Wykorzystując związek:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} = \frac{R_0^2}{9V^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial R^2} \quad /4.14/$$

oraz zależności /4.11/ i /4.13/ pomiędzy energią potencjalną przypadającą na jeden atom i prędkością propagacji fali ultradźwiękowej otrzymamy wyrażenie:

$$\phi = B_1 \left( C_l^2 - \frac{4}{3} C_t^2 \right) + B_2 \phi_j \quad /4.15/$$

Pomiędzy energią wiązania i energią aktywacji istnieje liniowa zależność typu:

$$E_g = a\phi + b \quad /4.16/$$

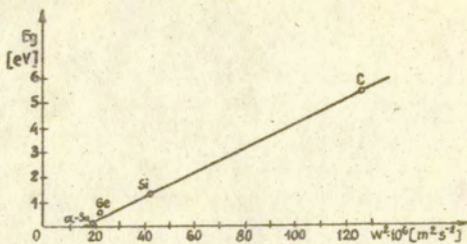
gdzie  $a$ ,  $b$  - stałe charakterystyczne dla poszczególnych grup półprzewodników.

Podstawiając równanie /4.16/ do /4.15/ otrzymujemy bezpośrednią zależność między energią aktywacji i prędkością propagacji fali ultradźwiękowej.

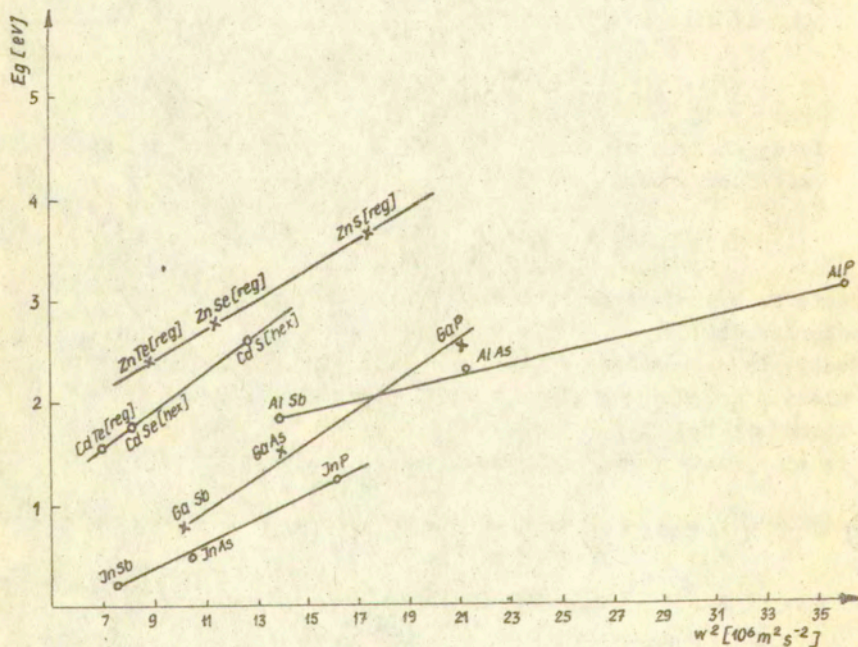
Dla ciał izotropowych zależność ta jest następująca:

$$E_g = K \left( C_l^2 - \frac{4}{3} C_t^2 \right) + K_1 \phi_j + b \quad /4.17/$$

gdzie:  $K$ ,  $K_1$ ,  $b$  - stałe charakterystyczne dla poszczególnych grup półprzewodników.



Rys. 30. Wykres zależności szerokości przerwy energetycznej od kwadratu prędkości propagacji dla półprzewodników grupy IV.



Rys. 31. Zależność szerokości przerwy energetycznej od prędkości propagacji fali ultradźwiękowej dla półprzewodników grup III-V i II-VI.

Wyrażenie /4.17/ jest analizowane w aspekcie charakteru wiązań w półprzewodnikach. Dla półprzewodników grupy IV we wzorze /4.17/ można założyć  $\phi_j = 0$ , ponieważ - jak wiadomo - półprzewodniki te mają wiązania czysto walencyjne. Dlatego też dla tej grupy półprzewodników otrzymuje się w zależności szerokości przerwy energetycznej od kombinacji prędkości propagacji fali ultradźwiękowej jedną linię prostą. Dla półprzewodników grup III-V i II-VI udział jonowości w wiązaniu jest różny. Dla tych związków należy określić zależność szerokości przerwy energetycznej od jonowości. Gdyby współczynnik proporcjonalności między  $E_g$  i  $\phi_j$  był taki sam dla całej grupy rozważanych półprzewodników, wówczas wszystkie związki grupy III-V i II-VI wyznaczałyby jedną linię prostą w omawianej zależności  $E_g = f(c^2)$ . Jednakże ze względu na to, że współczynnik proporcjonalności między  $E_g$  i  $\phi_j$  jest taki sam tylko dla danej serii związków, to zależność  $E_g = f(c^2)$  nie będzie taka sama dla całej grupy tych związków, lecz tylko dla danej serii. Dla półprzewodników o wiązaniach walencyjno-jonowych związek między szerokością przerwy energetycznej i prędkości propagacji fali ultradźwiękowej ma postać

$$E_g = a \left( c_t^2 - \frac{4}{3} c_t^2 \right) + b$$

gdzie a, b - stałe charakterystyczne dla danej serii półprzewodników grup III-V i II-VI.

Dla półprzewodników grupy III-V wyróżniono trzy serie następującego typu:

$MX_1$ - InSb,	InAs,	InP,
$NX_1$ - GaSb,	GaAs,	GaP,
$PX_1$ - AlSb,	AlAs,	AlP.

Dla tych półprzewodników otrzymano trzy linie proste w opisanej zależności  $E_g = f(c^2)$ .

Dla półprzewodników grup II-VI wyróżniono dwie serie następującego typu:

RY - ZnSe,	ZnTe,	ZnS,
TY - CdSe,	CdTe,	CdS.

Otrzymano dwie linie proste.

Zależność szerokości przerwy energetycznej od jonowości dla półprzewodników grup III-V i II-VI jest analogiczna. Pół-

przewodniki organiczne posiadają oczywiście bardziej złożoną budowę niż półprzewodniki nieorganiczne. Mechanizmy przewodnictwa elektrycznego jest bardziej złożony i nie całkowicie poznany. Dlatego też każda próba mogąca wnieść nowe informacje do mechanizmu przewodnictwa elektrycznego polimerów jest cenną.

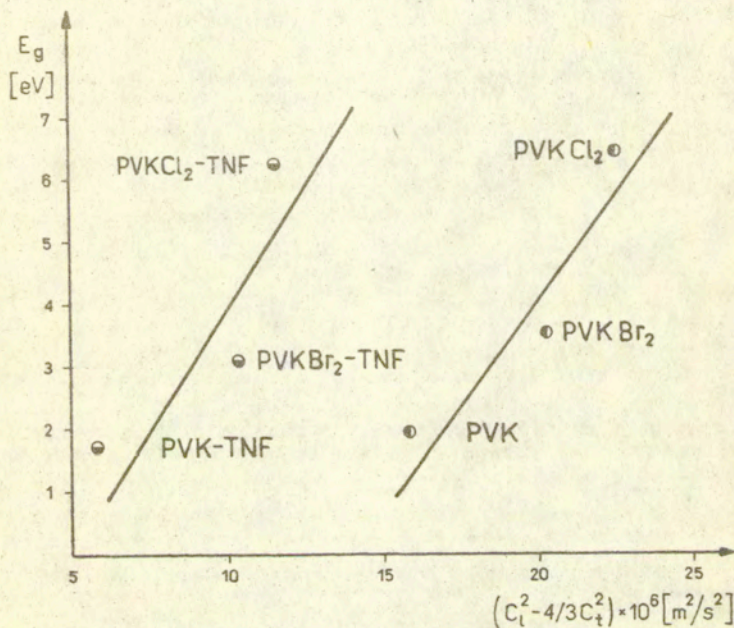
#### 5. Korelacje pomiędzy prędkością propagacji i energią aktywacji.

W publikacji przytoczono rozważania, które doprowadziły do wyznaczenia związku pomiędzy szerokością przerwy energetycznej i prędkością rozchodzenia się fali ultradźwiękowej dla półprzewodników nieorganicznych różnych typów. Związek taki był również wykazany dla przewodzących szkła. Dla półprzewodników nieorganicznych liniowy związek pomiędzy szerokością przerwy i kombinacją liniową kwadratów prędkości propagacji otrzymuje się dla związków mających jeden typ wiązań.

Przewodzące polimery odznaczają się o wiele bardziej złożoną strukturą i bardziej różnorodnymi mechanizmami przewodnictwa. Jednak wspólną cechą przeważającą ilości polimerów jest aktywowany charakter przewodnictwa. Wiąże się to z potrzebą dostarczenia odpowiedniej energii dla uwolnienia kompleksu przenoszącego ładunek elektryczny. Wobec tego na podstawie pomiarów energii aktywacji metodami elektrycznymi i prędkością propagacji fal objętościowych metodą fal Rayleigha dokonano próby ustalenia związku pomiędzy energią aktywacji i prędkością propagacji dla danej grupy polimerów.

Porównanie wyników eksperymentalnych wykazało, że istnieje związek pomiędzy energią aktywacji przewodnictwa elektrycznego i kombinacją liniową kwadratu prędkości podłużnej i poprzecznej fal ultradźwiękowych /rys.33/. Na rysunku widoczne jest różne nachylenie prostych dla różnych grup związków organicznych. Podobną zależność otrzymano dla nieorganicznych związków półprzewodnikowych. Badane związki nieorganiczne wykazywały przewodnictwo o charakterze elektronowym. Stwierdzono wówczas, że związki o podobnej jonowości wiązań leżały na jednej prostej. Natomiast związki o różnej jonowości wiązań leżały na różnych

prostych. Jednakże charakter zależności był zawsze prostoliniowy. Podobnie zachowywały się badane powyżej związki polimerów. Można uznać, że PVK i jego pochodne chlorowce leżą na jednej prostej, zaś związek PVK - TNF i jego pochodne chlorowce na drugiej prostej.



Rys. 32. Zależności między energią aktywacji a prędkościami fal akustycznych dla badanych związków.

Ogólnie można stwierdzić, iż zaproponowana metoda ultradźwiękowa może stanowić dobre narzędzie do badania mechanizmów przewodnictwa związków polimerowych. Mechanizmy te bowiem nie zostały dotychczas jednoznacznie wyjaśnione.

L i t e r a t u r a

1. A.Opilski, Wpływ stanów powierzchniowych na propagację fali ultra i hiperdźwiękowej w półprzewodnikach, Praca habilitacyjna, Politechnika Śląska, 1974,
2. V.L.Gurevic, I.V.Pogorelskij, Z.Eksp.Teor.Fiz. 25, 566, 1977.
3. P.J.Reucroft, Photocurrier generation mechanisms in polymers, Photocond. Polym., Ed.Patsis, Westport Conn, 1978.
4. P.J.Reucroft, Photoconduction mechanisms in polymeric solids, Photocond. Polym., Ed.Patsis, Westpat. Conn, 1976,
5. Organiczeskije poluprowodniki, Izd.Nauka, Moskwa, 1968,
6. T.Pauszkin, Sz.P.Wiszniajkowa, A.F.Lumin, C.A.Huzowa: Organiczeskije poluprowodniki, Izd. Chimia, Moskwa 1971.
7. K.Pigoń, K.Gumiński, J.Vlutani: Półprzewodniki organiczne, Warszawa, 1964.
8. H.Fritzsche, Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors, Acad.Press, 1973.
9. R.M.Mehra, P.C.Mathur, A.K.Kathurica, R.Shyan, J.Phys.Chem., 39, 295, 1978,
10. G.H.Griffiths, K.Okumura, A.van Laeken, J.Polym.Sci., 15, 1627, 1977.
11. J.Ranachowski, J.Pielichowski, F.Starzyk, Zastosowania polimerów w elektrotechnice i elektronice, Mat.Konf., IPPT PAN, Jabłonna 1977,
12. C.H.Griffiths, A.van Lacken, J.Polym.Sci., 14, 1433, 1976,
13. C.H.Griffiths, J.Polym.Sci., 13, 1167, 1975.
14. P.Gutmann, L.E.Lyons, Organic Semiconductors, Izd.Mir, Moskwa, 1970,
15. D.C.Northrop, O.Simpson, Proc.Rey Soc., 234A, 124, 1956,
16. L.E.Lyons, J.Chem.Soc., 5001, 1957,
17. P.L.Piciulo, J.K.Thomas, J.Chem.Phys., 68, 3200, 1978,
18. A.I.Lokatos, J.Mort, Phys.Rev. Letters, 21, 1444, 1968,
19. S.Iwatulski, K.Arai: Maromol. Chem., 178, 2307, 1977,
20. W.F.Domjagina, B.F.Szrawen, E.D.Toabur, T.U.Ctenanow, Izw. Akad.Nauk SSSR, Chimia, 5, 1038, 1977,
21. W.F.Szraben.W.F.Domjagina, U.D.Makarow, C.P.Kolecnikow, W.U.Smenanow, Izd. Akad.Nauk SSSR, Chimia, 5, 1042, 1977.
22. P.J.Reucroft, K.Tehahaski, H.Kual, J.Appl.Phys., 46, 12, 1975,
23. R.C.Schultz, U.Geissler, Makromol.Chem. 179, 1355, 1978,
24. P.J.Meltz, J.Chem.Phys., 57, 1694, 1972,
25. W.A.Harrison, Teoria ciała stałego, Warszawa, 1976,
26. D.D.Eley, G.D.Parfitt, Trans.Faraday Soc., 51, 1529, 1955,



27. D.D.Eley, *Research*, 12, 293, 1959,
28. P.M.Borsenberg, A.I.Ateya, *J.Appl.Phys.*, 49, 4035, 1978,
29. C.A.Coulson, *Proc.Phys.Soc.*, 60, 257, 1948,
30. H.C.Longuet, *Proc.Phys.Soc.*, 60, 270, 1948,
31. D.D.Eley, M.R.Witlis, *Symposium on Electrical Conductivity*, eds, H.Kallmann, M.Silver, New York, 1961, 1961,
32. A.Keller, H.E.Sost, *J.Chem. Phys.*, 36, 2640, 1962,
33. D.D.Eley, H.Inokuchi, *Z.Electrochem.*, 63, 29, 1959,
34. H.Frölich, G.L.Swell, *Proc.Phys.Soc.*, 74, 643, 1959,
35. Y.Toyczawa, *J.Appl.Phys.*, 33, 340, 1962,
36. H.Rosenberg, *J.Chem.Phys.*, 29, 1108, 1958,
37. K.Gumiński, *Roczniki Chemii*, 31, 255, 1957,
38. Z.Zboński, *Postępy Fizyki*, 22, 361, 1973,
39. R.H.Bube, *A.Appl.Phys.*, 33, 1733, 1962,
40. M.C.Tobin, D.P.Spitzer, *I.Chem.Phys.*, 42, 3652, 1965,
41. A.Opilski, *Primo obloga ultraakustiki k issledowaniju wieszczestwa*, XX, MOPI, Moskwa, 1964,
42. W.P.Mason, *Dispersion and absorption of sound in high polymers*, *Handbuch der Physik XI*, Berlin-Göttingen-Heidelberg 361, 1961,
43. W.P.Mason, *Physical Acoustic vol. VI*, Academic Press, 1967,
44. E.Danicki, *Fale powierzchniowe*, *Dodatek do Biuletynu WAT*, 1976,
45. F.Pizarelli, *A.Appl.Phys.*, 43, 3627, 1972,
46. G.W.Tarnell, E.L.Adler, *Physical Acoustics*, vol, IX, 1972,
47. L.Opilaska, A.Opilski, *Physica Status Solidi*, 35, K138, 1976.

## S t r e s z c z e n i e

Celem pracy jest przedstawienie możliwości badania przewodnictwa elektrycznego półprzewodników organicznych metodami akustycznymi. Opisano mechanizmy tego przewodnictwa i najważniejsze jego parametry. Podano zależności pomiędzy ruchliwością nośników, szerokością przerwy energetycznej a parametrami pola akustycznego. Podano wyniki własnych badań wykonanych na pochodnych chlorowcowych PVK. Próbkę zarówno do badań elektrycznych jak i akustycznych przygotowano w formie cienkich folii.

Badania elektryczne objęły: pomiary przewodnictwa w szerokim zakresie temperatur, wyznaczenie zależności napięciowo-prądowej oraz energii aktywacji. W zakresie metod akustycznych przedstawiono metodę pomiaru prędkości propagacji podłużnych i poprzecznych fal ultradźwiękowych w cienkich foliach. Opisano użyte układy pomiarowe, przetworniki piezoelektryczne i podano charakterystyki dyspersji prędkości badanych związków, które uprzednio poddano badaniom elektrycznym. Pokazano istnienie zależności pomiędzy szerokością przerwy energetycznej a prędkością rozchodzenia podłużnych i poprzecznych fal ultradźwiękowych w badanym szeregu pochodnych chlorowcowych PVK.

## Abstract

The aim of this paper is presentation of possibilities of investigations of electric conductivity of organic semiconductors using acoustic methods. The mechanisms of this conductivity and the most important its parameters are described. The relationships are given between carrier mobility, energy gap width and parameters of acoustic field. Results are presented from own investigations carried out on halo derivatives of PVK. Specimens both for electric and acoustic tests were prepared in the form of thin films.

Electrical investigations comprised: measurements of conductivity within wide temperature range, determination of voltage-current relationship and activation energy. With respect to acoustic methods the method was presented for measurement of velocity of propagation of longitudinal and transverse ultrasonic waves in thin films. The description is given of used measuring circuits, piezoelectric transducers together with characteristics of dispersion of velocities of investigated compounds, that previously have been subjected to electrical tests. It was demonstrated that there exists the relationship between energy gap width and velocity of propagation of longitudinal and transverse ultrasonic waves in investigated series of halo derivatives of PVK. -