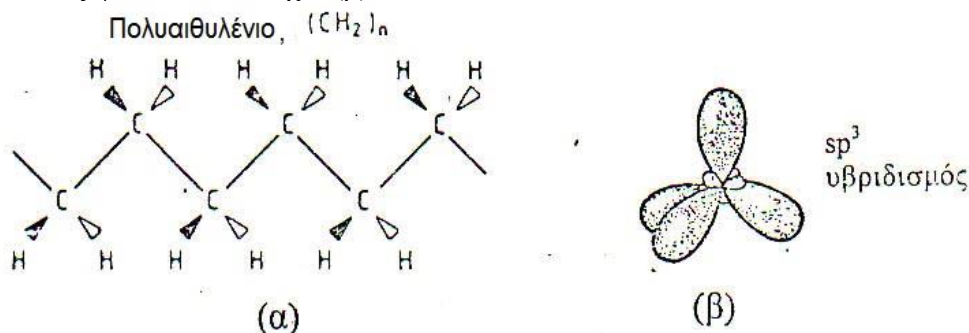


ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Κορεσμένα και συζυγή πολυμερή. Πολαρόνια, διπολαρόνια, πολαρονικά εξιτόνια και σολιτόνια στα συζυγή πολυμερή.

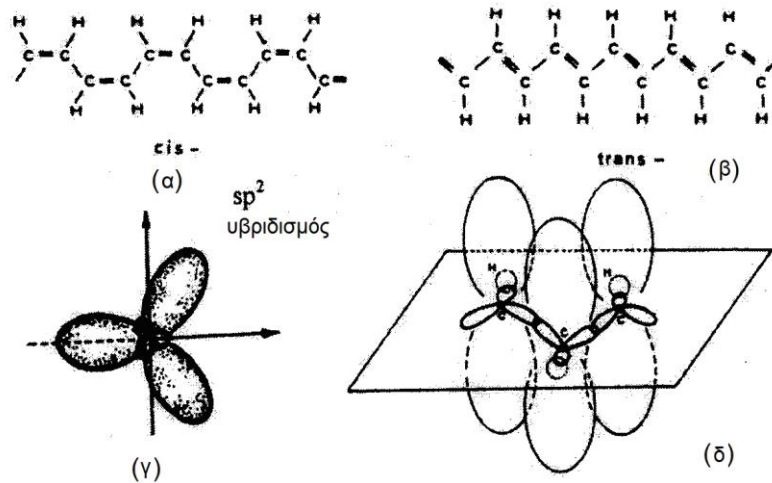
Τα πρώτα πλαστικά, τα οποία άρχισαν να χρησιμοποιούνται μαζικά μετά το 1930, ήταν όλα καλοί μονωτές ($\sigma \sim 10^{-12}$ S/cm). Τα υλικά αυτά είναι πολυμερή, με μόρια που μοιάζουν με αλυσίδες, κάθε κρίκος των οποίων αποτελείται από ένα μόριο μονομερούς. Τυπικό παράδειγμα τέτοιου πλαστικού αποτελεί το πολυαιθυλένιο, η χημική δομή του οποίου φαίνεται στο Σχ. 1(α). Στο μόριο αυτό συμβαίνει sp^3 υβριδισμός των τροχιακών των εξωτάτων ηλεκτρονίων των ατόμων του άνθρακα, κατά τον οποίο προκύπτουν τροχιακά με λοβούς τετραεδρικά διατεταγμένους στο χώρο, όπως φαίνεται στο Σχ. 1(β).



Σχήμα 1. (α) Το μόριο του πολυαιθυλενίου. (β) Τετραεδρική διάταξη των λοβών του sp^3 υβριδικού τροχιακού που σχηματίζουν τα εξώτατα ηλεκτρόνια ενός ατόμου άνθρακα.

Η πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτών των πολυμερών οφείλεται στο ότι οι χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα άτομα που απαρτίζουν την αλυσίδα είναι κορεσμένοι (πλήρεις). Ετσι, τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων της αλυσίδας δεν μπορούν να κινηθούν, με αποτέλεσμα αυτά τα πολυμερή να είναι μονωτές και να ονομάζονται "κορεσμένα" (saturated), λόγω αυτού του χαρακτήρα των χημικών τους δεσμών.

Διαφορετική είναι η κατάσταση σε ένα μακρομόριο trans - πολυακετυλενίου. Στο Σχ. 2(α) και (β) αποδίδονται τα δύο γεωμετρικά ισομερή του πολυακετυλενίου, το cis - και το trans - πολυακετυλένιο αντίστοιχα. Στα άτομα άνθρακα του trans - πολυακετυλενίου συμβαίνει sp^2 υβριδισμός. Ετσι, από τα τέσσερα ηλεκτρόνια

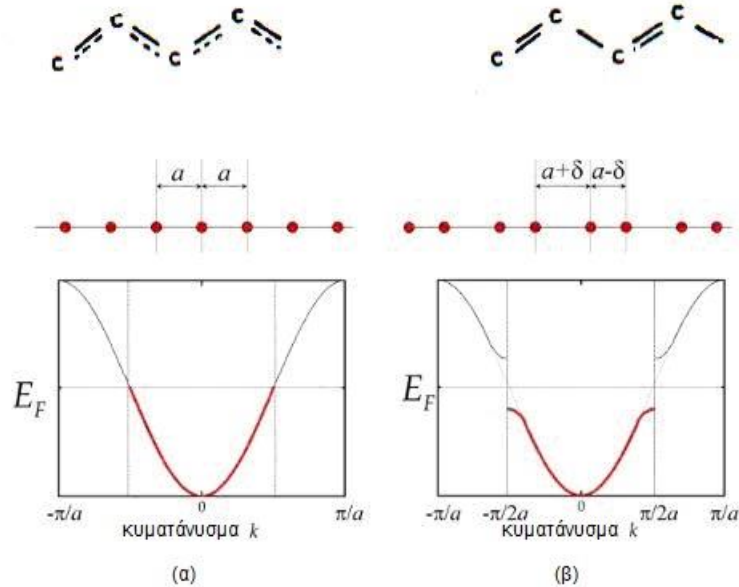


Σχήμα 2. (α) και (β), οι δύο γεωμετρικά ισομερείς μορφές cis – και trans – του πολυακετυλενίου αντίστοιχα. (γ) Η επίπεδη διάταξη του sp^2 υβριδικού τροχιακού του άνθρακα. (δ) Χημικοί σ – and π – δεσμοί στο μακρομόριο του πολυακετυλενίου.

σθένους του ατόμου του άνθρακα, τα τρία, τα οποία καταλαμβάνουν τα sp^2 υβριδικά τροχιακά, σχηματίζουν κορεσμένους σ – δεσμούς επάνω σε ένα επίπεδο, ενώ το τέταρτο ηλεκτρόνιο, το οποίο πληροί κατά το ήμισυ το p_z τροχιακό, σχηματίζει ακόρεστο π – δεσμό κάθετα στο επίπεδο της αλυσίδας, όπως φαίνεται στο Σχ. 2(δ). Αυτό το ηλεκτρόνιο θα μπορούσε να κινείται ελεύθερα κατά μήκος της αλυσίδας, δίνοντας μεταλλικό χαρακτήρα στο πολυμερές, όπως φαίνεται στο Σχ. 3(α).

Όμως, η ενέργεια αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην αλυσίδα και στα π – ηλεκτρόνια ελαχιστοποιείται με παραμόρφωση της αλυσίδας του πολυμερούς [1] (παραμόρφωση Peierls), έτσι ώστε οι αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα άνθρακα να είναι εναλλάξ μικρότερες (διπλός δεσμός) και μεγαλύτερες (απλός δεσμός) με διαφορά $0,04 \text{ \AA}$, όπως φαίνεται στο Σχ. 3(β).

Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ενεργειακού χάσματος μεταξύ των δεσμικών π και των αντιδεσμικών π^* τροχιακών, όπως φαίνεται στο Σχ. 3(β), του οποίου το εύρος κυμαίνεται από $1,5$ μέχρι 3 eV . Έτσι τα π – ηλεκτρόνια δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα κατά μήκος της αλυσίδας και το καθαρό trans – πολυακετυλένιο είναι μονωτής. Με την προσθήκη προσμίξεων όμως, η ειδική αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου αυξάνει κατά 13 τάξεις μεγέθους και πλησιάζει εκείνη των. Γενικά, πολυμερή, τα οποία περιλαμβάνουν π – ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά μήκος της αλυσίδας τους, ονομάζονται “συζυγή” (conjugated) και είναι δυνατό να παρουσιάσουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα μετά από προσθήκη προσμίξεων [2].



Σχήμα 3. (α) Αν ήσαν ισοδύναμοι οι χημικοί δεσμοί κατά μήκος της αλυσίδας του trans – πολυακετυλενίου, η ενεργειακή ζώνη αυτού θα ήταν «μεταλλική». (β) Ελαχιστοποίηση της ενέργειας επιτυγχάνεται με την παραμόρφωση Peierls της αλυσίδας, οπότε προκύπτουν εναλλάξ απλοί - διπλοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα και η ενεργειακή ζώνη διασπάται με την εμφάνιση ενεργειακού χάσματος στις θέσεις $k_F = \pm \pi/2a$.

Η συμπεριφορά αυτή μοιάζει με εκείνη των ανόργανων ημιαγωγών (π.χ. Si, Ge, κλπ.), των οποίων η αγωγιμότητα επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη καταλλήλων προσμίξεων. Υπάρχει όμως και η εξής βασική διαφορά. Στην περίπτωση ανόργανου ημιαγωγού συμβαίνει αντικατάσταση ατόμων του πλέγματός του με άλλα, τα οποία έχουν διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους. Αντίθετα, σε ένα πολυμερές οι προσμίξεις δεν παίρνουν μέρος στη δομή της αλυσίδας, αλλά παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες και δρουν σαν οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα, αποσπώντας ή προσφέροντας ηλεκτρόνια στην αλυσίδα του πολυμερούς αντίστοιχα.

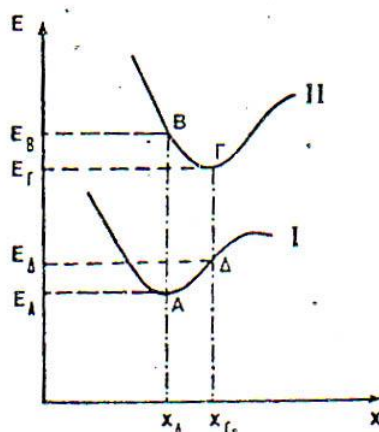
Επομένως, το βασικό κριτήριο για να επιλεγεί ένα πολυμερές, το οποίο θα μπορούσε να γίνει αγωγίμο με την προσθήκη προσμίξεων, είναι η ευκολία, με την οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί η αλυσίδα του. Έτσι εξηγείται το γεγονός, ότι αγωγή γίνονται τα συζυγή πολυμερή με τους ακόρεστους π - δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας, διότι αυτοί οι δεσμοί εύκολα χάνουν ή κερδίζουν ηλεκτρόνια, χωρίς να επηρεάζονται σχεδόν καθόλου οι κορεσμένοι σ - δεσμοί, οι οποίοι συγκρατούν τα άτομα στην αλυσίδα του πολυμερούς και καθορίζουν τις μηχανικές του ιδιότητες.

Μία άλλη διαφορά ανάμεσα στους ημιαγωγούς και στα συζυγή πολυμερή είναι ότι στα δεύτερα η προσθήκη προσμίξεων είναι μία διαδικασία αντιστρεπτή, σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στους ανόργανους ημιαγωγούς. Με χημικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους είναι δυνατό να αυξηθεί ή να μειωθεί η συγκέντρωση των προσμίξεων σε ένα δείγμα πολυμερούς σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς να χρειάζεται επανασύνθεση του υλικού. Με την προσθήκη προσμίξεων, οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες ενός αγωγίμου πολυμερούς είναι δυνατό να

μεταβληθούν με συνεχή τρόπο από την κατάσταση μονωτή, μέχρι την κατάσταση μετάλλου. Αυτή η πολύ σημαντική δυνατότητα αντιστρεπτής προσθήκης προσμίξεων στα συζυγή πολυμερή οφείλεται στο ότι οι δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς είναι ασθενείς, γεγονός που επιτρέπει τη διάχυση των ατόμων ή των μορίων της πρόσμιξης ανάμεσα στα άτομα που αποτελούν την αλυσίδα, διατηρούν την ακεραιότητα του πολυμερούς κατά τη διαδικασία της διάχυσης και εξασφαλίζουν την αντιστρεπτότητα της προσθήκης προσμίξεων [3].

Σε ένα ανόργανο ημιαγωγό, η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, ή η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από την κορυφή της ζώνης σθένους δεν συνοδεύεται συνήθως από σημαντική παραμόρφωση του πλέγματος. Αντίθετα, σε μία αλυσίδα πολυμερούς η απόσπαση ή η προσθήκη ηλεκτρικού φορτίου συνοδεύεται για ενεργειακούς λόγους, από έντονη παραμόρφωση της περιοχής της αλυσίδας εκατέρωθεν του φορτίου, γεγονός που συνεπάγεται την αναδιάταξη και την εν μέρει μεταβολή των χημικών δεσμών γύρω από τη θέση του ηλεκτρικού φορτίου.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να κατανοηθεί από το διάγραμμα Franck - Condon μίας τυπικής αλυσίδας πολυμερούς που φαίνεται στο Σχ. 4(α). Στον άξονα των x εμφανίζεται μία ποσότητα, η οποία αποτελεί μέτρο της μέσης απόστασης των ατόμων που αποτελούν την αλυσίδα, ενώ στον άξονα των y παρίσταται η ενέργεια των χημικών δεσμών. Παρατηρούμε ότι όταν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι ουδέτερη, (καμπύλη I), η ελάχιστη ενέργεια αυτής (ευσταθής κατάσταση) συμβαίνει για μία ορισμένη απόσταση x_A των ατόμων. Αν από την αλυσίδα αφαιρεθεί (ή προστεθεί) ένα ηλεκτρόνιο, η ενέργεια αυτής αυξάνει από E_A σε E_B . Επειδή όμως στη θέση B η ιονισμένη αλυσίδα δεν χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ενέργεια, δηλαδή η κατάστασή της δεν είναι ευσταθής, παραμορφώνεται, έτσι ώστε να φθάσει στη θέση Γ, η οποία χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ενέργεια και στην οποία αντιστοιχεί μία νέα μέση απόσταση $x_{Γ}$.



(α)



(β)

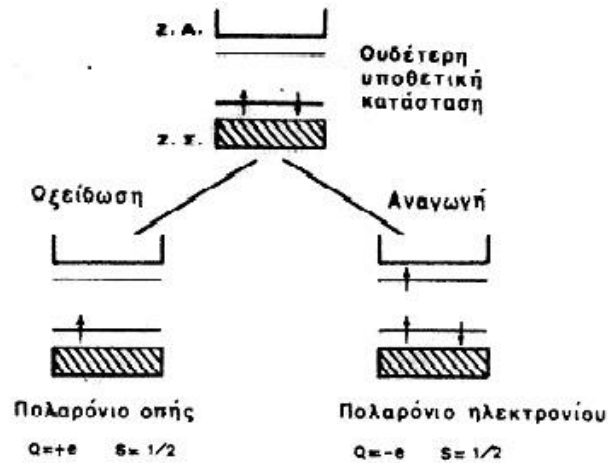
Σχήμα 4. (α) Διάγραμμα Franck – Condon μιας ουδέτερης (I) και μιας ιονισμένης (II) πολυμερικής αλυσίδας. (β) Μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και από την κορυφή της ζώνης σθένους μέσα στο ενεργειακό χάσμα.

Τη μετάβαση της αλυσίδας από την κατάσταση Α στην κατάσταση Γ μπορούμε να τη θεωρήσουμε ότι συμβαίνει από μία διαφορετική διαδρομή. Υποθέτουμε ότι πρώτα παραμορφώνεται η αλυσίδα μεταβαίνοντας από την κατάσταση Α στη Δ και κατόπιν με ιονισμό καταλήγει στη Γ. Μία τέτοια διαδικασία θα είχε σα συνέπεια τη μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών που φαίνονται στο Σχ. 4(β). Παρατηρούμε ότι η παραμόρφωση της αλυσίδας προκαλεί την εμφάνιση ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα, οι οποίες είναι εντοπισμένες στην περιοχή της διαταραχής και βρίσκονται εκατέρωθεν της στάθμης Fermi. Από αυτές τις καταστάσεις, η μία προέρχεται από μετατόπιση προς μεγαλύτερες τιμές ενέργειας της κατειλημμένης κατάστασης που βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης σθένους, ενώ η άλλη προέρχεται από ανάλογη μετατόπιση προς μικρότερες ενέργειες της κατάστασης που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας [4].

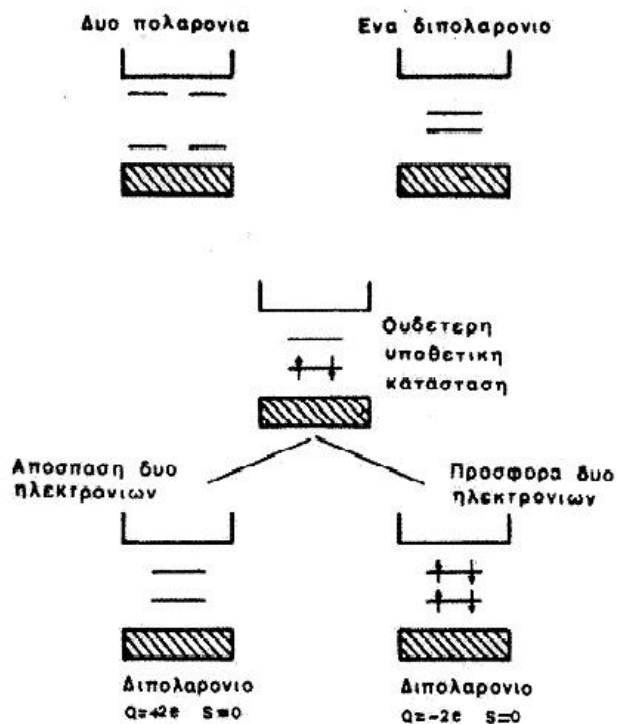
Κατ' αυτόν τον τρόπο, στην περιοχή της παραμόρφωσης, το ενεργειακό χάσμα, που εκφράζει την ενέργεια απόσπασης ενός ηλεκτρονίου από ένα χημικό δεσμό, μειώνεται κατά μία ποσότητα $\Delta\epsilon$, ενώ ταυτόχρονα η παραμόρφωση της αλυσίδας γύρω από το φορτίο, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειάς της κατά E_{dis} . Αν η μείωση $\Delta\epsilon$ είναι μεγαλύτερη από την αύξηση E_{dis} , τότε η διαδικασία εντοπισμού του φορτίου μέσα σε μία παραμορφωμένη περιοχή της αλυσίδας είναι ενεργειακά προτιμητέα, σε σύγκριση με εκείνη που συμβαίνει σε ένα συνηθισμένο ημιαγωγό. Το διαταραγμένο τμήμα της αλυσίδας, μαζί με το φορτίο που περικλείει ονομάζεται “πολαρόνιο” (polaron).

Κάθε μία από τις δύο στάθμες πολαρονίου μπορεί να φέρει δύο ηλεκτρόνια αντίθετου σπιν. Αν ληφθεί υπόψη ότι η στάθμη χαμηλότερης ενέργειας έχει αποσπαστεί από την κορυφή της γεμάτης με ηλεκτρόνια ζώνης σθένους, ενώ η άλλη προέρχεται από την κενή ζώνη αγωγιμότητας, οι καταλήψεις $n_1 = 2$, $n_2 = 1$ και $n_1 = 1$, $n_2 = 0$ θα χαρακτηρίζονται από ηλεκτρικό φορτίο $Q = -e$, σπιν $S = \frac{1}{2}$ (πολαρόνιο ηλεκτρονίου) και $Q = +e$, $S = \frac{1}{2}$ (πολαρόνιο οπής) αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.

Ας δούμε τώρα τι θα συμβεί, αν αφαιρεθεί (ή προστεθεί) ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο από την αλυσίδα του πολυμερούς. Σε μερικές περιπτώσεις συμφέρει από ενεργειακής πλευράς αυτό το δεύτερο ηλεκτρόνιο να αφαιρεθεί (ή να προστεθεί) από ένα πολαρόνιο που ήδη υπάρχει, παρά από ένα αδιατάραχτο τμήμα της αλυσίδας. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τη δημιουργία ενός “διπολαρονίου” (bipolaron). Το διπολαρόνιο είναι ένα σύστημα ομωνύμων ηλεκτρικών φορτίων, τα οποία εντοπίζονται σε μία περιοχή έντονης τοπικής παραμόρφωσης της αλυσίδας [5]. Η μορφή των ενεργειακών ζωνών στην περιοχή, όπου έχει αναπτυχθεί ένα διπολαρόνιο φαίνεται στο Σχ. 6. Επειδή η παραμόρφωση της αλυσίδας είναι εντονότερη εκατέρωθεν των δύο φορτίων του διπολαρονίου από ό,τι εκείνη που συμβαίνει στο



Σχήμα 5. Πολαρόνια οπής και ηλεκτρονίου.



Σχήμα 6. Διπολαρόνια οπής και ηλεκτρονίου.

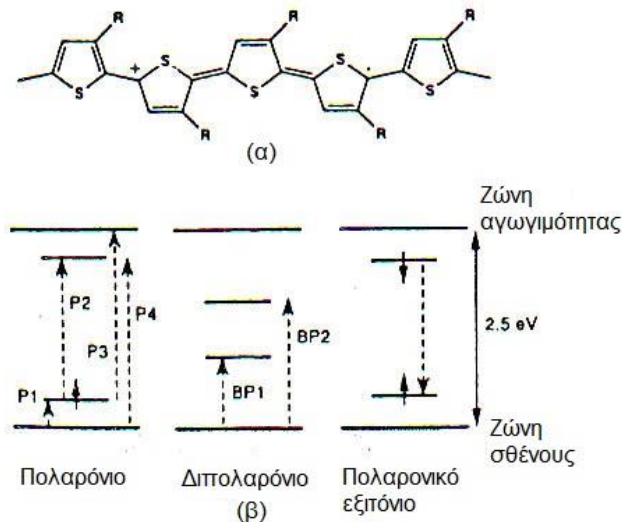
Μοναδικό φορτίο του πολαρονίου, οι δύο στάθμες που εμφανίζονται κατά τη δημιουργία του διπολαρονίου, είναι περισσότερο απομακρυσμένες από τα άκρα των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, από ό,τι για ένα πολαρόνιο.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι δύο ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν στο διπολαρόνιο προέρχονται, η μία από τη γεμάτη με ηλεκτρόνια ζώνη σθένους και η

άλλη από την άδεια ζώνη αγωγιμότητας, συμπεραίνουμε ότι, για οξείδωση (απόσπαση ηλεκτρονίων) του πολυμερούς, οι στάθμες του διπολαρονίου θα είναι άδειες ($Q = +2e$, $S = 0$), ενώ για αναγωγή (προσφορά ηλεκτρονίων) του πολυμερούς θα είναι εντελώς γεμάτες ($Q = -2e$, $S = 0$), όπως φαίνεται στο Σχ. 6. Επομένως, τα διπολαρόνια θα έχουν πάντοτε σπιν ίσο με μηδέν και ηλεκτρικό φορτίο διπλάσιο κατ' απόλυτο τιμή από εκείνο του ηλεκτρονίου.

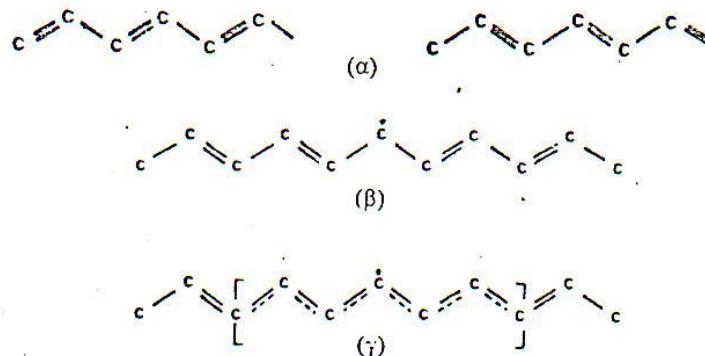
Στην ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence) των αγωγίων πολυμερών ιδιότητα, η οποία χρησιμοποιείται σε φωτονικές εφαρμογές αυτών των υλικών, βασικό ρόλο παίζουν συνολικά ουδέτερες σε ηλεκτρικό φορτίο διεγέρσεις (παραμορφώσεις) της αλυσίδας του πολυμερούς, τα πολαρονικά εξιτόνια (polaron excitons). Αυτοί οι "φορείς" δημιουργούνται, όπως θα δούμε πάρα κάτω, από τη διπλή έγχυση ηλεκτρονίων και οπών μέσα στο πολυμερές, οπότε αρχικά σχηματίζονται πολαρόνια ηλεκτρονίου και πολαρόνια οπής, τα οποία κατόπιν λόγω έλξης κατά Coulomb, συνδέονται ανά ζεύγη με αντίθετο φορτίο και σχηματίζουν τα πολαρονικά εξιτόνια, καθένα από τα οποία έχει συνολικό φορτίο ίσο με μηδέν. Είναι προφανές ότι τα πολαρονικά εξιτόνια δεν μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο, αλλά ενέργεια. Το συνολικό σπιν ενός πολαρονικού εξιτονίου μπορεί να είναι ή ίσο με μηδέν, οπότε βρίσκεται σε "απλή" κατάσταση (singlet state, $S = 0$) ή ίσο με ένα, οπότε βρίσκεται σε "τριπλή" κατάσταση (triplet state, $S = 1$). Πολαρονικά εξιτόνια σχηματίζονται και με την απορρόφηση φωτονίων ενέργειας ίσης με το ενεργειακό χάσμα της αλυσίδας του πολυμερούς. Τα δυο πολαρόνια που απαρτίζουν ένα πολαρονικό εξιτόνιο μπορεί βρίσκονται στην ίδια αλυσίδα ή σε γειτονικές αλυσίδες.

Στο Σχ. 7(α) φαίνεται ένα πολαρόνιο οπής στην αλυσίδα του πολυαλκυθιενυλενίου (polyalkylthienylene). Στο Σχ. 7(β) φαίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα και οι οπτικές μεταβάσεις ενός πολαρονίου οπής, ενός θετικά φορτισμένου διπολαρονίου, καθώς και ενός ουδέτερου πολαρονικού εξιτονίου στην απλή κατάσταση. Η παρουσία σταθμών μέσα στο ενεργειακό χάσμα πιστοποιείται από οπτικές μεταβάσεις, οι οποίες σημειώνονται με τα διακεκομμένα βέλη του Σχ. 7(β). Οι οπτικές μεταβάσεις που συνδέονται με το πολαρόνιο και διπολαρόνιο έχουν σαν αποτέλεσμα οπτικές απορροφήσεις, ενώ η μετάβαση που οφείλεται στην αλληλοεξουδετέρωση των δύο αντίθετα φορτισμένων πολαρονίων που απαρτίζουν το ουδέτερο πολαρονικό εξιτόνιο, συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίων, τα οποία εμπίπτουν στο οπτικό φάσμα (ηλεκτροφωταύγεια). Τα φωτόνια που εκπέμπονται κατά την εξουδετέρωση του πολαρονικού εξιτονίου ουσιαστικά έχουν ενέργεια ίση με εκείνη του ενεργειακού χάσματος, διότι η μετατόπιση των δύο ενεργειακών σταθμών από τα άκρα των δύο ζωνών είναι πολύ μικρή, εφόσον το εξιτόνιο εκτείνεται σε σημαντικό αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων της αλυσίδας, έτσι ώστε συνολικά αυτή να παραμορφώνεται ελάχιστα [6].



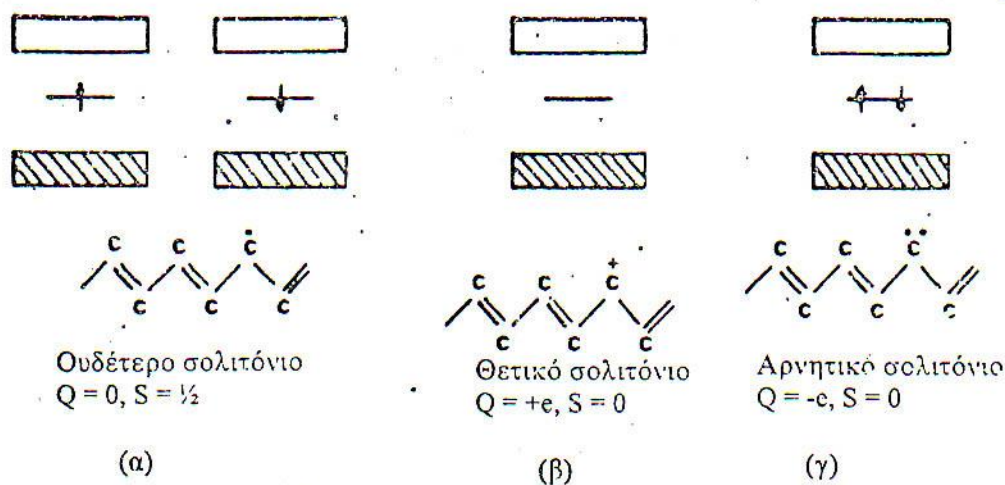
Σχήμα 7. (α) Πολαρόνιο οπής στην αλυσίδα του polyalkylthienylene. (β) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και οπτικών μεταβάσεων για ένα πολαρόνιο οπής, ένα διπολαρόνιο οπής και ένα ουδέτερο πολαρονικό εξιτόνιο στην απλή (singlet) κατάσταση.

Το trans - πολυακετυλένιο είναι μοναδικό ανάμεσα στα πολυμερή, διότι έχει μία θεμελιώδη κατάσταση, η οποία εμφανίζει εκφυλισμό δεύτερης τάξης. Αυτό συμβαίνει, διότι υπάρχουν δύο δομές της αλυσίδας που διαφέρουν μόνο κατά την εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχ. 8(α). Αυτός ο εκφυλισμός παρέχει τη δυνατότητα κίνησης σε μία διαταραχή, εκατέρωθεν της οποίας υπάρχει διαφορετική αλληλουχία απλών - διπλών δεσμών. Αυτή η διαταραγμένη περιοχή, η οποία συνδέεται με ένα π - ηλεκτρόνιο που κατ' ανάγκη παραμένει ασύζευκτο σε μία αλυσίδα, η οποία περιλαμβάνει περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, δεν είναι σημειακή, όπως δείχνει το Σχ. 8(β), αλλά επεκτείνεται σε διάστημα 15 - 20 ατόμων άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχ. 8(γ) και ονομάζεται "σολιτόνιο" (soliton).



Σχήμα 8. (α) Δύο δομές της αλυσίδας του trans - πολυακετυλενίου, οι οποίες διαφέρουν ως προς την εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα. (β) Ένα σολιτόνιο, δηλαδή μια διαταραγμένη περιοχή, η οποία περιλαμβάνει ένα ασύζευκτο π - ηλεκτρόνιο, εκατέρωθεν του οποίου εμφανίζεται αντίστροφη εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών. (γ) Το σολιτόνιο εκτείνεται σε μια απόσταση 15 - 20 ατόμων άνθρακα.

Ο σχηματισμός ενός σολιτονίου συνοδεύεται από την εμφάνιση μίας εντοπισμένης ενεργειακής στάθμης στη μέση του ενεργειακού χάσματος, όπως φαίνεται στο Σχ. 9. Από αυτό παρατηρούμε ότι στο σολιτόνιο υπάρχει μία περίεργη σχέση φορτίου - σπιν. Το ουδέτερο εμφανίζει σπιν $\frac{1}{2}$, ενώ το φορτισμένο σολιτόνιο δεν έχει σπιν. Η στάθμη του σολιτονίου αποσπάται από τη ζώνη σθένους, αλλά στην περίπτωση του ουδέτερου σολιτονίου φέρει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, δηλαδή δεν είναι εντελώς γεμάτη, λόγω του μονήρους

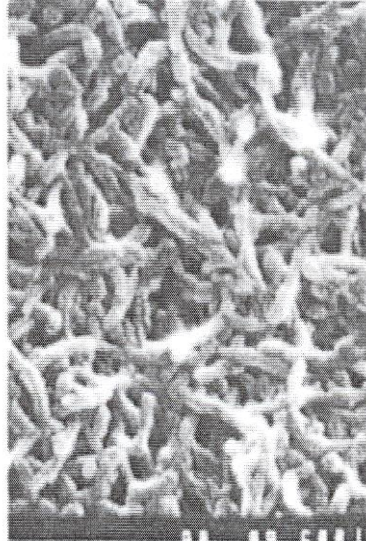


Σχήμα 9. Η ενεργειακή στάθμη ενός σολιτονίου, η οποία βρίσκεται περίπου στο μέσον του ενεργειακού χάσματος, προέρχεται από την κορυφή της ζώνης σθένους. (α) Ουδέτερο σολιτόνιο. Το ηλεκτρικό του φορτίο είναι μηδέν, ενώ το σπιν είναι $\frac{1}{2}$, γεγονός που δίνει παραμαγνητικό χαρακτήρα στο πολυμερές. (β) Θετικό σολιτόνιο. Το ηλεκτρικό του φορτίο είναι $+e$ και το σπιν του μηδέν. (γ) Αρνητικό σολιτόνιο, με φορτίο $-e$ και σπιν μηδέν.

ηλεκτρονίου που υπάρχει στο ένα άτομο άνθρακα στην αλυσίδα με περιττό αριθμό τέτοιων ατόμων.

Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι όλα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως για ενεργειακές ζώνες ή στάθμες των συζυγών πολυμερών και των διαφόρων φορέων σε αυτά, αφορούν κάθε μία από τις αλυσίδες του πολυμερούς ξεχωριστά και όχι το υλικό συνολικά. Αυτό οφείλεται στην ανομοιογενή δομή των συζυγών πολυμερών.

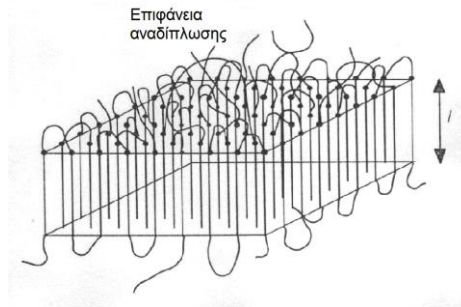
Ας αρχίσουμε από το trans – πολυακετυλένιο. Όπως φαίνεται από εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, σαν εκείνη που φαίνεται στο Σχ. 10, ένα υμένιο trans – πολυακετυλενίου απαρτίζεται από τυχαία προσανατολισμένες ίνες (fibers) διαμέτρου



Σχήμα 10. Η ινώδης δομή του *trans* – πολυακετυλενίου, όπως αποκαλύπτεται από εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

της τάξης μεγέθους των 200 Å και μήκους μερικών χιλιάδων Å. Οι αλυσίδες του πολυμερούς, μήκους μερικών εκατοντάδων Å, διατάσσονται ή μια δίπλα στην άλλη κατά μήκος των ινών και συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals [3]. Αυτή η διάταξη των αλυσίδων μέσα στις ίνες έχει σαν αποτέλεσμα μία μικρή επικάλυψη των τροχιακών p_z γειτονικών αλυσίδων, τα οποία, όπως φαίνεται στο Σχ. 2(δ), διατάσσονται κάθετα στο επίπεδο της αλυσίδας. Έτσι, τα π - ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβούν από τη μία αλυσίδα στην άλλη και το αγωγίμο πολυμερές δεν είναι αυστηρά αγωγός μιας διάστασης (one dimensional conductor), δηλαδή η αγωγιμότητα δεν επιτυγχάνεται αποκλειστικά από την κίνηση των φορέων κατά μήκος των αλυσίδων.

Από την λεπτομερή ανάλυση δεδομένων περίθλασης ακτίνων Χ αντλούνται πληροφορίες σχετικά με την δομή των αλυσίδων, καθώς και με τη διάταξη αυτών στον χώρο. Γενικά, τα πολυμερή σχηματίζονται στην άμορφη κατάσταση, αλλά κάτω από ορισμένες συνθήκες, σχηματίζονται κρυσταλλικές περιοχές, μέσα στις οποίες οι αλυσίδες διατάσσονται κανονικά στον χώρο, όπως φαίνεται στο Σχ. 11. Η συμμετρική διάταξη των αλυσίδων αποτελεί εξαίρεση, όχι τον κανόνα, διότι αυτές είναι πολύ μακρές και μπερδεμένες μεταξύ τους. Οι κρυσταλλικές περιοχές, λόγω της καλής διάταξης των αλυσίδων, χαρακτηρίζονται από υψηλή αγωγιμότητα (στα αγωγίμα πολυμερή), καθώς και από σταθερότητα δομής λόγω των λιγότερο διαταραγμένων χημικών δεσμών.



Σχήμα 11. Μια φολίδα (lamella), η οποία σχηματίζεται από αναδίπλωση πολυμερικών αλυσίδων. Αυτή η φολίδα αποτελεί την βασική μονάδα δομής των ημι-κρυσταλλικών πολυμερών. Το πάχος της φολίδας είναι πολύ μικρότερο από το μήκος μιας πολυμερικής αλυσίδας.

Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι η μεταφορά των φορέων στα πολυμερή συμβαίνει κατά τα εξής στάδια:

Το πρώτο στάδιο συνίσταται στην κίνηση του φορτίου μαζί με την περιοχή των διαταραγμένων χημικών δεσμών που το περιβάλλει κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτή η κίνηση εμποδίζεται από ατέλειες της αλυσίδας, καθώς και από το πεπερασμένο μήκος αυτής.

Κατά το δεύτερο στάδιο ο φορέας μεταφέρεται από την αρχική αλυσίδα σε κάποια γειτονική. Αυτή η κίνηση εξαρτάται έντονα από την μορφολογία των αλυσίδων, καθώς και από τις συνδέσεις μεταξύ αυτών.

Όταν υπάρχουν κρυσταλλικές περιοχές, στις οποίες η αγωγιμότητα είναι υψηλότερη από ό,τι στο ενδιάμεσο άμορφο υλικό, παρεμβαίνει ένας τρίτος μηχανισμός, η μεταφορά των φορέων από την μια κρυσταλλική περιοχή στην άλλη λόγω φαινομένου σήραγγας.

Αν και η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πολυμερών με μεγάλη συγκέντρωση προσμίξεων πλησιάζει εκείνη των μετάλλων σε θερμοκρασία δωματίου, αυτή είναι θερμικά διεγερόμενη, όπως στους ημιαγωγούς. Αυτό οφείλεται στο ότι οι τρεις μηχανισμοί κίνησης των φορέων χρειάζονται ορισμένη ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία εξασφαλίζεται από φωνόνια.

Μοντέλα αγωγιμότητας

Σε πολλά υλικά η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc} είναι θερμικά διεγερόμενη και ακολουθεί την σχέση

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right] \quad (1)$$

όπου οι παράμετροι σ_0 και T_0 θεωρούνται ανεξάρτητες της θερμοκρασίας T . Μια τέτοια συμπεριφορά χαρακτηρίζει συστήματα με έντονη διαταραχή στη δομή τους,

όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα λαμβάνει χώρα με άλματα των φορέων μεταξύ εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων.

Στο μοντέλο «των αλμάτων μεταβλητού βεληνεκούς», το οποίο πρότεινε ο Mott [7,8] για τους άμορφους ημιαγωγούς, ο εκθέτης στην Εξ. (1) παίρνει την τιμή $\alpha = 1/4$, με την προϋπόθεση ότι το υλικό έχει ομοιογενή δομή και τα άλματα των φορέων συμβαίνουν σε τρεις διαστάσεις μεταξύ εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων κοντά στην στάθμη Fermi.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε μερικές περιπτώσεις δείγματα πολυπυρρόλης (PPy) ακολουθούν το μοντέλο του Mott, αν και σε αυτό το πολυμερές αποδίδεται γενικά δομή «κοκκώδους μετάλλου», στην οποία κόκκοι υψηλής αγωγιμότητας είναι εμφυτευμένοι μέσα σε ένα μονωτικό υλικό. Η παράμετρος σ_0 αποτελεί μέτρο της αγωγιμότητας στο εσωτερικό των κόκκων και η T_0 δίνεται από τη σχέση

$$T_0 = \frac{16}{k N(E_F) L^3} \quad (2)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann ($k = 8.61706 \times 10^{-5}$ eV/K), $N(E_F)$ είναι η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων στη στάθμη Fermi και L είναι το μήκος εντοπισμού του φορέα, δηλαδή ένα μέτρο της έκτασης της κυματοσυνάρτησης αυτού.

Από την βιβλιογραφία έχουμε

$$N(E_F) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ states/(eV} \cdot \text{\AA}^3) \quad (3)$$

για την PANI και

$$N(E_F) = 0.8 \times 10^{-3} \text{ states/(eV} \cdot \text{\AA}^3) \quad (4)$$

για την (PPy).

Η εμβέλεια R του άλματος του φορέα και η μέση ενέργεια W , η οποία χαρακτηρίζει το άλμα, δίνονται από τις σχέσεις

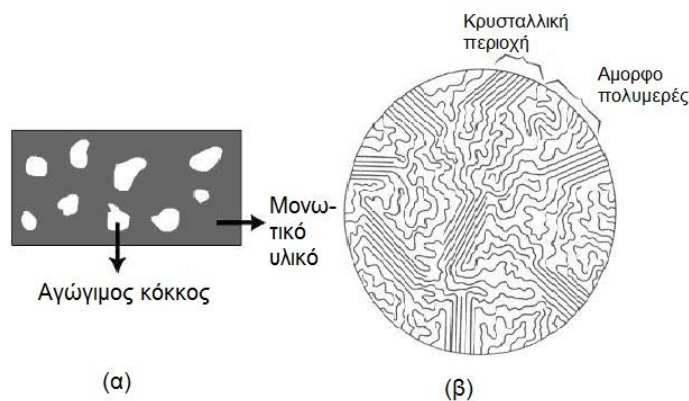
$$R = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} L \quad (5)$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (6)$$

Η μελέτη της υποβάθμισης (γήρανσης) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην PANI έδωσε αποτελέσματα, τα οποία συμφωνούν με τιμή του $\alpha = 1/2$ στην Εξ. (1). Μια τέτοια συμπεριφορά όμως, προβλέπεται από περισσότερα του ενός μοντέλα και αυτή η τιμή του εκθέτη α δεν διευκρινίζει τον ακριβή μηχανισμό αγωγιμότητας. Πράγματι, άλματα μεταβλητού βεληνεκούς σε μια διάσταση, άλματα των φορέων

μεταξύ καταστάσεων, οι οποίες διαχωρίζονται από ένα ενεργειακό χάσμα που προέρχεται από την άπωση Coulomb μεταξύ των φορέων, ή η μετακίνηση των φορέων λόγω φαινομένου σήραγγος μεταξύ των αγωγίων κόκκων σε ένα υλικό με την δομή κοκκώδους μετάλλου, συμφωνούν με τιμή εκθέτη $\alpha = \frac{1}{2}$ στην Εξ. (1) [9,10].

Στην πολυανιλίνη (PANI) το μοντέλο κοκκώδους μετάλλου έχει επιβεβαιωθεί από πολλά πειραματικά δεδομένα. Η μελέτη της επιφάνειας αγωγικής PANI με σαρωτικό μικροσκόπιο φαινομένου σήραγγος έδειξε διακεκριμένους κόκκους μεταλλικής αγωγιμότητας διαμέτρου 200 – 300 Å [11]. Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι στην PANI οι αγωγιοί κόκκοι περιέχουν τα πρωτονιωμένα τμήματα των αλυσίδων και έχουν κρυσταλλική δομή, δηλαδή οι πολυμερικές αλυσίδες είναι προσανατολισμένες παράλληλα η μια ως προς την άλλη, ενώ το ενδιάμεσο μονωτικό πολυμερές απαρτίζεται από μη πρωτονιωμένο υλικό και είναι άμορφο [12], όπως φαίνεται στο Σχ. 12.



Σχήμα 12. (α) Δομή κοκκώδους μετάλλου, στην οποία αγωγιοί κόκκοι βρίσκονται εμφυτευμένοι μέσα σε ένα μονωτικό υπόβαθρο. (β) Η δομή κοκκώδους μετάλλου της αγωγικής πολυανιλίνης με τους κρυσταλλικούς αγωγίους κόκκους του πρωτονιωμένου πολυμερούς εμφυτευμένους μέσα στο μη πρωτονιωμένο μονωτικό άμορφο πολυμερές.

Η υποβάθμιση της PANI, εκδηλώνεται με την μείωση της αγωγιμότητας με τον χρόνο, μια διαδικασία, η οποία επιταχύνεται με την θέρμανση του πολυμερούς κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αυτή η υποβάθμιση προέρχεται από την μείωση των αγωγίων κόκκων με μια διαδικασία που θυμίζει διάβρωση, η οποία προχωρεί από την επιφάνεια του κόκκου προς το εσωτερικό του μετατρέποντας το κρυσταλλικό υλικό σε άμορφο. Η διαδικασία αυτή προκαλείται από την υγρασία και το οξυγόνο [13,14].

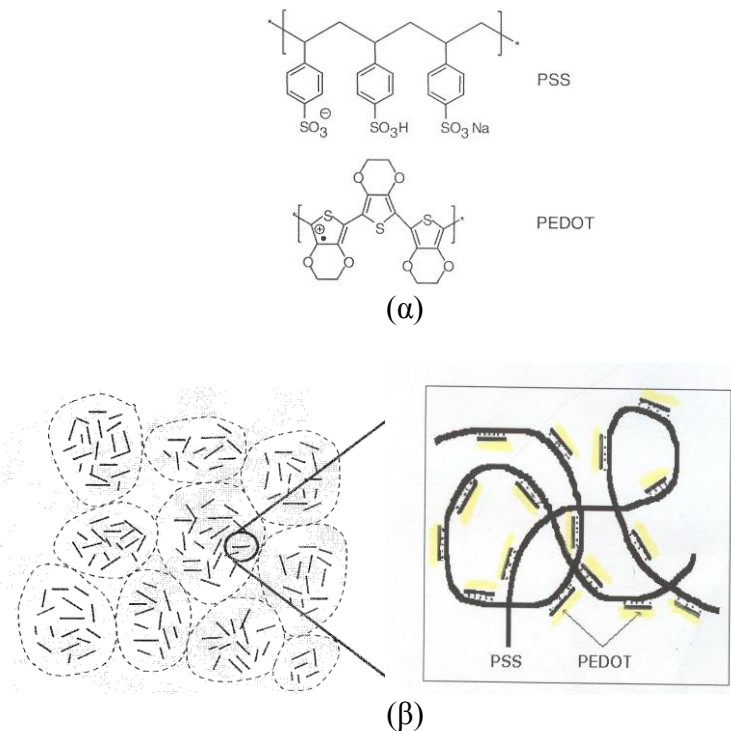
Στην αγωγή PPy, η οποία επίσης έχει μια δομή κοκκώδους μετάλλου, οι αγωγιοί κόκκοι δεν είναι κρυσταλλικοί, όπως στην PANI, αλλά έχουν μια κανονικότερη διευσθέτηση των αλυσίδων από ό,τι το ενδιάμεσο υλικό. Η αγωγιμότητα πρόσφατα παρασκευασμένων δειγμάτων PPy, ακολουθεί την σχέση [15]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_0}{T_1 + T} \right] \quad (7)$$

Μια τέτοια σχέση ισχύει, όταν οι κόκκοι είναι αρκετά μεγάλοι, ώστε να πλησιάζουν μεταξύ τους, οπότε στη μεταφορά των φορέων παίζουν τον κύριο ρόλο μικρές περιοχές των κόκκων, οι οποίες βρίσκονται πλησιέστερα η μια στην άλλη. Σε αυτήν την περίπτωση η αγωγιμότητα επηρεάζεται από τις θερμικές διακυμάνσεις της πυκνότητας φορέων σε αυτές τις περιοχές. Μετά από παρατεταμένη θέρμανση, τα δείγματα PPy ακολουθούν το μοντέλο του Mott (Εξ. (1) με $\alpha = 1/4$).

Ένα άλλο αγωγίμο πολυμερές, το οποίο συνδυάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ($\sim 550 \text{ S/cm}$), εξαιρετική οπτική διαφάνεια και σταθερότητα κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος είναι το **PEDOT:PSS** (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ή PEDOT και polystyrene sulfonate ή PSS). Αυτό το πολυμερές χρησιμοποιείται στην κατασκευή οργανικών φωτοεκπομπών διόδων, φωτοβολταϊκών στοιχείων, εύκαμπτων ηλεκτρονικών οθονών κλπ.

Το PEDOT:PSS αποτελεί ένα κολώδες (gel) διάλυμα, στο οποίο σωματίδια (particles) διαστάσεων 20 – 70 nm απαρτίζονται από μακρομόρια PSS (ηλεκτρικά μονωτικό υλικό) επάνω στα οποία είναι ηλεκτροστατικά συνδεδεμένες ολιγομερείς αλυσίδες (5 – 15 μονάδων) PEDOT (ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό), όπως φαίνεται στο Σχ. 13. Το επιφανειακό στρώμα κάθε σωματιδίου είναι πλούσιο σε μονωτικό PSS και



Σχήμα 13. (α) Το σύμπλεγμα PEDOT:PSS. (β) Διαχωρισμός φάσεων σε ένα υμένιο, το οποίο έχει παρασκευαστεί με φυγοκεντρική διαπλάτωση, στο οποίο πεπλατυσμένοι κόκκοι PEDOT:PSS διαμέτρου περίπου 20 – 70 nm περιβάλλονται από ένα μονωτικό κέλυφος πάχους ενός νανομέτρου, το οποίο είναι πλούσιο σε PSS.

αποτελεί φραγμό δυναμικής ενέργειας για τους φορείς ηλεκτρικού φορτίου. Αυτή η δομή του PEDOT:PSS καθορίζει και τους μηχανισμούς ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε αυτό το πολυμερές.

Ο ρυθμός θερμικής γήρανσης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο PEDOT:PSS είναι σημαντικά μικρότερος από εκείνον άλλων αγωγίμων πολυμερών, όπως είναι η πολυπυρρόλη. Ο μηχανισμός γήρανσης αυτού του πολυμερούς αποτελεί αντικείμενο εντατικής έρευνας [16,17,18].

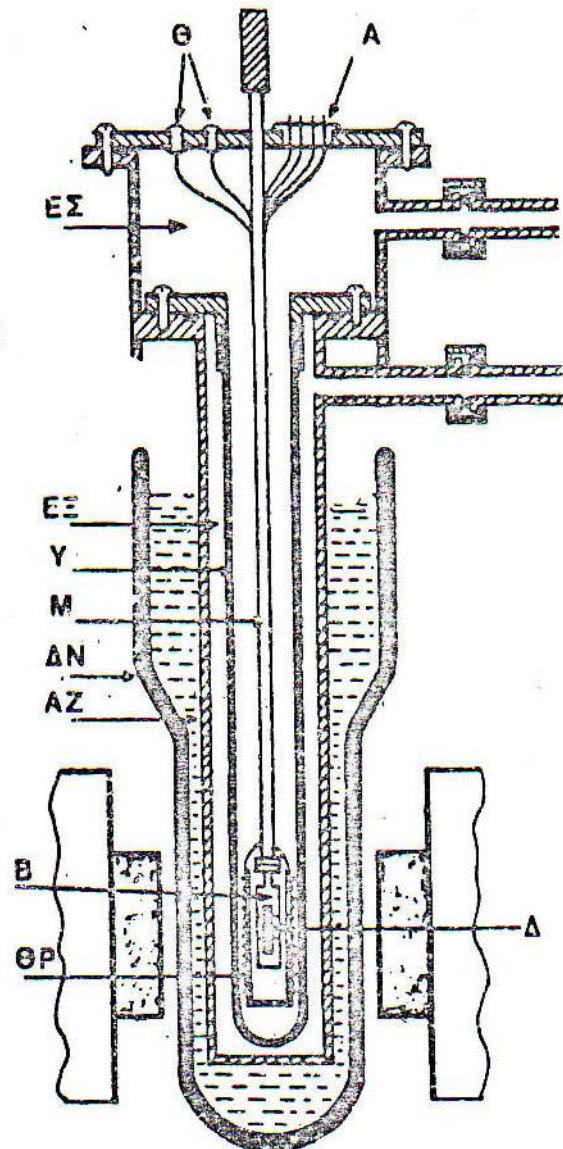
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κρυοστάτης.

Ο κρυοστάτης, δηλαδή η συσκευή μέσα στην οποία λαμβάνονται οι μετρήσεις σε θερμοκρασία μικρότερη από εκείνη του δωματίου, φαίνεται στο Σχ. 14 [19,20]. Ο κρυοστάτης αποτελείται εξωτερικά από ένα ορειχάλκινο κυλινδρικό δοχείο, το οποίο εσωτερικά φέρει ένα ομοαξονικό γυάλινο σωλήνα, κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να υποδιαιρείται σε δύο χώρους, τον (ΕΣ) και τον (ΕΞ). Το επάνω άκρο του κρυοστάτη καλύπτεται αεροστεγώς από ορειχάλκινο δίσκο (φλάντζα), από το κέντρο του οποίου περνά ένα στέλεχος από θερμομονωτικό υλικό, κράμα monel ή ανοξείδωτο χάλυβα.

Κρυοστάτης

- A: Ηλεκτρικοί αγωγοί από το δείγμα και τον θερμαντήρα
A2: Υγρό Αζωτο
B: Βάσης στηρίξεως του δείγματος
Δ: Δείγμα
ΔN: Δοχείο dewar με υγρό Αζωτο
ΕΞ: Εξωτερικός χώρος του κρυοστάτη
ΕΣ: Εσωτερικός χώρος του κρυοστάτη
Θ: Δίοδος συρμάτων θερμοζεύγους
ΘΡ: Θερμαντήρας
M: Στέλεχος Monel
Y: Γυάλινο εσωτερικό τοίχωμα



Σχήμα 14. Διατομή του κρυοστάτη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις.

Το δείγμα, το οποίο έχει μορφή δίσκου με διάμετρο 13 mm και πάχος 1 mm περίπου και βρίσκεται τοποθετημένο επάνω σε μία ειδική βάση, περιβάλλεται από το θερμαντήρα. Ο θερμαντήρας αποτελείται από ένα χάλκινο κύλινδρο, επάνω στον οποίο έχει τυλιχτεί με δίμιτο περιέλιξη κατάλληλα μονωμένο σύρμα χρωμονικελίνης.

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται δίοδος πυριτίου, η οποία βρίσκεται κοντά στο δείγμα. Η θερμοκρασία σταθεροποιείται σε προεπιλεγμένες τιμές με τη βοήθεια σταθεροποιητή θερμοκρασίας (Oxford intelligent temperature controller (ITC4)).

Ο κρυοστάτης περιβάλλεται από δοχείο dewar, που περιέχει υγρό άζωτο (σημείο ζέσεως 77 K). Οι χώροι ΕΣ και ΕΞ του κρυοστάτη είναι συνδεδεμένοι με σύστημα κενού. Αρχικά αντλούνται και οι δύο για να απομακρυνθεί ο αέρας και η υγρασία που περιέχει και κατόπιν διοχετεύεται σε αυτούς αδρανές αέριο He, το οποίο έχει καλή θερμική αγωγιμότητα. Με άντληση του εξωτερικού χώρου (ΕΞ) ρυθμίζεται η ροή θερμότητας από την περιοχή του δείγματος προς το ψυκτικό υγρό, έτσι ώστε να είναι δυνατή μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας και η λήψη μετρήσεων.

Ένα ηλεκτρονικό όργανο Keithley 2400 sourcemeter και ένα ευαίσθητο ψηφιακό βολτόμετρο Keithley 182 χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του ρεύματος και των τάσεων αντίστοιχα και οι τιμές μετρούνται αυτομάτως με ένα PC.

Διαδικασία μετρήσεων.

Επάνω στο δείγμα προσαρμόζονται τέσσερες επαφές, οι οποίες στην ιδανική περίπτωση καταλαμβάνουν τις κορυφές τετραγώνου ABCD, όπως φαίνεται στο Σχ. 15. Από τις δύο, π.χ. Α και Β διοχετεύεται ρεύμα (από πηγή σταθερού ρεύματος)

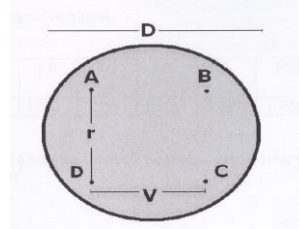


Figure 15. Το δείγμα με τις τέσσερες επαφές στις κορυφές τετραγώνου.

και μετρείται η τάση μεταξύ των επαφών C και D. Η μέτρηση γίνεται κατά τις δύο φορές του ρεύματος, έτσι ώστε να εξουδετερώνονται παρασιτικές θερμοηλεκτρικές τάσεις. Οι μετρήσεις, για λόγους συμμετρίας, επαναλαμβάνονται με διέλευση του ρεύματος από τις επαφές Α και D και μέτρηση της τάσης μεταξύ των Β και C. Με επαναληπτικές μετρήσεις προσδιορίζεται και το σφάλμα των μετρήσεων. Η επεξεργασία των μετρήσεων γίνεται με τη βοήθεια προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Για τη συγκεκριμένη γεωμετρία του δείγματος η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \delta} \frac{i}{V} \frac{1}{F(D,s)}$$

όπου δ είναι το πάχος του δείγματος, i η ένταση του ρεύματος, V η μετρούμενη τάση και $F(D,s)$ ένας διορθωτικός παράγοντας, που εξαρτάται από τη διάμετρο D και τη μέση απόσταση s μεταξύ των τεσσάρων επαφών. Στον πάρα κάτω Πίνακα περιλαμβάνονται τιμές του διορθωτικού παράγοντα $F(D,s)$ για ορισμένες τιμές του λόγου D/s (Wieder, 1979).

D/s	2 ^{1/2}	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0	20,0	∞
F(D,s)	1,000	1,082	1,325	1,518	1,645	1,892	1,971	2,000

Επεξεργασία μετρήσεων

1. Υποθέτουμε ότι έχουμε τα πειραματικά σημεία (T_i, σ_i) . Παριστάνουμε γραφικά αυτά τα δεδομένα $\sigma = f(T)$.
2. Θεωρούμε ότι η $\sigma = f(T)$ ακολουθεί την Εξ. (1)

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^a \right]$$

Η τιμή του εκθέτη a αποκαλύπτει το μοντέλο της αγωγιμότητας. Για τον υπολογισμό του a λογαριθμίζουμε την Εξ. (1) και κατόπιν παραγωγίζουμε ως προς T και παίρνουμε

$$\frac{d \ln \sigma}{dT} = -T_0^a (-a) T^{-(a+1)} \quad (9)$$

Για μια θερμικά διεγερόμενη αγωγιμότητα η «ανηγμένη ενέργεια ενεργοποίησης» W ορίζεται από την σχέση

$$W = \frac{E}{kT} \quad (10)$$

Μέσω της εξίσωσης

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \quad (11)$$

Λογαριθμίζοντας και κατόπιν παραγωγίζοντας ως προς T, παίρνουμε

$$W = T \frac{d \ln \sigma}{dT} = \frac{E}{kT} \quad (12)$$

Αν ισχύει η Εξ. (1), η ανηγμένη ενέργεια ενεργοποίησης προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό των δύο μελών της Εξ. (9) επί T, οπότε έχουμε

$$W = T \frac{d \ln \sigma}{dT} = \alpha T_0^\alpha T^{-\alpha} \quad (13)$$

Λογαριθμίζοντας την Εξ. (13), παίρνουμε

$$\ln W = c - \alpha \ln T \quad (14)$$

όπου $c = \ln \alpha + \alpha \ln T_0$ είναι μια σταθερά και η κλίση δίνει την τιμή του εκθέτη α .

Αν $\alpha \sim 0.5$ η αγωγιμότητα του δείγματος ακολουθεί την Εξ. (1) με $\alpha = 0.5$).

Αν $\alpha \sim 0.25$ η αγωγιμότητα του δείγματος ακολουθεί το μοντέλο του Mott με $\alpha = 0.25$).

Αν $\alpha \sim 0.12 \dots 0.08$ ή μικρότερο, η αγωγιμότητα ακολουθεί την Eq. (7).

Για να εφαρμόσουμε την πάρα πάνω διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών σημείων (T_i, σ_i) χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα ORIGIN (ή οποιοδήποτε άλλο πρόγραμμα κατάλληλο για τέτοιους υπολογισμούς και γραφικές παραστάσεις) για τον υπολογισμό της ποσότητας $d \ln \sigma / dT$ και της ανηγμένης ενέργειας ενεργοποίησης $W = T(d \ln \sigma / dT)$ για όλα τα ζεύγη τιμών (T_i, σ_i). Κατόπιν πραγματοποιούμε την γραφική παράσταση ($\ln T_i, \ln W_i$) και με την βοήθεια του προγράμματος ORIGIN λαμβάνουμε την καλύτερη ευθεία μέσα από τα πειραματικά σημεία και από την κλίση της παίρνουμε την τιμή του εκθέτη α , καθώς και το σφάλμα (αβεβαιότητα) $\delta \alpha$ αυτής, δηλαδή ($\alpha \pm \delta \alpha$).

3. Για να υπολογίσουμε τις παραμέτρους σ_0 και T_0 λογαριθμίζουμε την Εξ. (1) και παίρνουμε

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - T_0^\alpha T^{-\alpha} \quad (15)$$

Από την κλίση της ευθείας που περνά από τα σημεία ($T_i^{-\alpha}, \ln \sigma_i$) και την τετμημένη επί την αρχή παίρνουμε την T_0^α και τον $\ln \sigma_0$, καθώς και τα σφάλματα αυτών δT_0^α και $\delta \ln \sigma_0$.

Για να υπολογίσουμε το σφάλμα δT_0 λαμβάνουμε υπόψη ότι

$$T_0 = (T_0^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (16)$$

και επομένως

$$\delta T_0 = \frac{d(T_0^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}}}{d(T_0^\alpha)} \delta(T_0^\alpha) = \frac{1}{\alpha} (T_0^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}-1} \delta(T_0^\alpha) \quad (17)$$

Για να υπολογίσουμε το σφάλμα της σ_0 , λαμβάνουμε υπόψη ότι

$$\sigma_0 = e^{\ln \sigma_0} \quad (18)$$

και επομένως

$$\delta \sigma_0 = \frac{d\sigma_0}{d(\ln \sigma_0)} \delta(\ln \sigma_0) = e^{\ln \sigma_0} \delta(\ln \sigma_0) \quad (19)$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Peierls R.E., 1955, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford.)
- [2]. Hayes W., 1985, *Contemp. Phys.* **26**, 421.
- [3]. Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R. and Su W.P., 1988, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781.
- [4]. Brédas J.L. and Street G.B., 1985, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309.
- [5]. Chance R.R., Brédas J.L. and Silbey R., 1984, *Phys. Rev. B* **29**, 4491.
- [6]. Friend R.H., 1993, *Conjugated Polymers and Related Materials* (Proceedings of the eighty – first Nobel Symposium, Eds. W.R. Salaneck, I. Lunfstrom and B. Ranby, Oxford University Press).
- [7]. Mott, N.F., 1969, *Phil. Mag.* **19**, 835.
- [8]. Mott, N.F. and Davis E.A., 1979, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials pp. 32 – 37*, Clarendon Press, Oxford.
- [9]. Sheng P. and Abeles B., 1972, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 34.
- [10]. Sheng P., Abeles B. and Arie Y., 1973, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44.
- [11]. Jeon D., Kim J., Gallagher C.M. and Willis F.R., 1992, *Science* **256**, 1662.
- [12]. Lux F., Hinrichsen G., Krinichnyi I.V., Nazarova B.I., Cheremisow D.S. and Pohl M.M., 1993, *Synth. Met.* **55-57**, 347.

- [13]. Rannou P., Nechtshein M., Travers P.J., Berner D., Wolter A. and Djurado D., 1999, *Synth. Met.* **101**, 734.
- [14]. Sakkopoulos S., Vitoratos E. and Dalas E., 1988, *Synth. Met.* **92**, 63.
- [15]. Paasch G., Schmeisser D., Bartl A., Naarman H., Dunsch L. and Gopel W., 1994, *Synth. Met.* **66**, 135.
- [16]. Lang U., Müller E., Naujoks N. and Dual J., 2009, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1215.
- [17]. Vitoratos E., Sakkopoulos S., Dalas E., Paliatsas N., Karageorgopoulos D., Petraki F., Kennou S. And Choulis S.A., 2009, *Org. Electron.* **10**, 61.
- [18]. Norman K., Madsen M.V., Gevorgyan S.A. and Krebs F.C., 2010, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16883.
- [19]. Fritzsche H., 1959, *Methods of Experimental Physics*, Vol. 6 – Part B, Academic Press, New York.
- [20]. Rose – Innes A.C., 1973, *Low Temperature Laboratory Techniques*, The English Universities Press LTD, Liverpool.
- [21]. Wieder H.H., *Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements* (1079), Elsevier, Amsterdam.

pol-laboratory-Figs

Ακαδ. Έτος: 2013 - 2014