



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ**

О. Б. Галат, М. І. Пятайкина, І. М. Щербань

ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

Харків 2025

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

О. Б. Галат, М. І. Пятайкина, І. М. Щербань

ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

Навчальний посібник
для студентів спеціальностей
176 Мікро- та наносистемна техніка, 171 Електроніка,
G5 Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та радіотехніка

Електронне видання

Харків 2025

УДК 621.382

*Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету радіоелектроніки
(протокол № 14/2 від 26.12.2023)*

Галат О. Б., Пятайкина М. І., Щербань І. М.

Органічні напівпровідникові матеріали: навчальний посібник для студентів спеціальностей 176 Мікро- та наносистемна техніка, 171 Електроніка, G5 Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та радіотехніка. [Електронний ресурс] / О. Б. Галат, М. І. Пятайкина, І. М. Щербань. Електронне видання. Харків: ХНУРЕ, 2025. 148 с. pdf 5,08 Мб

ISBN 978-966-659-403-0

У навчальному посібнику містяться основні фізичні принципи функціонування органічних напівпровідникових електронних структур, описується молекулярна й електронна побудова органічних молекул, визначаються напрями розвитку молекулярної макро- та мікроелектроніки. Розглянуто найбільш поширені класи органічних напівпровідникових матеріалів: комплекси з переносом заряду, сполучені полімери, п'єзо- та піроелектричні матеріали, молекулярні органічні магнетики, рідкі кристали. Наведено сфери використання органічних матеріалів у електроніці та мікроелектроніці, оптоелектронних приладах, пристроях відтворення інформації. Увагу приділено використанню квантово-розмірних структур на основі органічних матеріалів у елементах мікро- та наноелектроніки.

Матеріал підібрано на основі конспектів лекцій та методичних вказівок з відповідної дисципліни, що розробляли автори для студентів Харківського національного університету радіоелектроніки.

Рекомендовано як навчальний посібник для здобувачів усіх форм навчання спеціальностей 176 Мікро- та наносистемна техніка, 171 Електроніка та G5 Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та радіотехніка.

Рецензенти:

Ю. С. Курський, доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри ФОЕТ ХНУРЕ;

О. М. Дацок, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри БМІ ХНУРЕ.

Іл.: 95. Бібліогр. наймен.: 43 назв.

ISBN 978-966-659-403-0

© Галат О. Б., Пятайкина М. І.,
Щербань І. М., 2024
© ХНУРЕ, 2024

ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначки	6
Вступ	8
1 Органічні напівпровідникові матеріали в молекулярній електроніці	13
1.1 Електрофізичні особливості молекулярних матеріалів	13
1.2 Предмет молекулярної макроелектроніки	14
1.3 Мікроелектроніка та молекулярна електроніка.....	14
1.4 Електроніка на базі окремих молекул	17
1.5 Запитання та завдання для самоперевірки	20
2 Будова та класифікація органічних напівпровідників.....	21
2.1 Особливості будови хімічних зв'язків вуглецю та його модифікацій	21
2.2 Будова та хімічні зв'язки полімерів на основі вуглецю	23
2.3 Класифікація полімерів за будовою та складом	24
2.4 Особливості фізичних властивостей полімерів.....	26
2.5 Класифікація полімерів за фізико-хімічними властивостями.....	27
2.6 Діелектричні, напівпровідникові та провідні полімери	28
2.7 Запитання та завдання для самоперевірки	29
3 Електронна будова атома вуглецю та окремих органічних молекул	31
3.1 Електронна будова атома вуглецю, азоту, кисню та кремнію.....	31
3.2 Ароматичні вуглеводні з делокалізованою системою π -електронів	35
3.3 Фізичні експерименти, що підтверджують наявність делокалізованої системи електронів у ароматичних сполуках.....	38
3.4 Запитання та завдання для самоперевірки.....	41
4 Молекулярні провідники та напівпровідники.	
Комплекси з переносом заряду	42
4.1 Молекули з внутрішнім переносом заряду	42
4.2 Міжмолекулярний перенос заряду	43
4.3 Надпровідність у молекулярних матеріалах.....	46
4.4 Запитання та завдання для самоперевірки	50
5 Органічні матеріали з високою провідністю. Механізми провідності	51
5.1 Полімери з одинарними зв'язками.....	51
5.2 Сполучені полімери.....	51
5.3 Поняття довжини сполучення в полімерах.....	52

5.4 Зонна структура поліацетилену	54
5.5 Поняття солітону	56
5.6 Виникнення та функціонування полярону	58
5.7 Експерименти, що підтверджують існування солітонів, поляронів та біполяронів	60
5.8 Запитання та завдання для самоперевірки	62
6 Органічні матеріали з високою провідністю.	
Засоби підвищення провідності	63
6.1 Електропровідність сильнолегованих полімерів.....	63
6.2 Полінітрид сірки	66
6.3 Поліанілін	67
6.4 Полідіацетилен.....	68
6.5 Запитання та завдання для самоперевірки	68
7 Застосування органічних провідникових і напівпровідникових сполук.....	69
7.1 Напрями впровадження полімерів у електроніці	69
7.2 Застосування полімерів із високою провідністю	69
7.3 Полімерні акумулятори.....	70
7.4 Використання органічних напівпровідників	71
7.5 Полімерні діоди й фотодіоди.....	72
7.6 Полімерні транзистори.....	74
7.7 Органічні світлодіоди.....	76
7.8 Молекулярні світлодіоди	78
7.9 Полімерні світлодіоди	80
7.10 Запитання та завдання для самоперевірки	82
8 Органічні матеріали з п'єзоелектричними та піроелектричними властивостями	84
8.1 П'єзоелектричні та піроелектричні ефекти в органічних матеріалах.....	84
8.2 П'єзоелектричний ефект	85
8.3 Піроелектричний ефект	86
8.4 Піро- та п'єзоелектрики на основі полімерів	87
8.5 Запитання та завдання для самоперевірки.....	89
9 Органічні матеріали на основі рідких кристалів.....	90
9.1 Роль рідких кристалів у електроніці	90
9.2 Різновиди рідких кристалів	90
9.3 Рідкокристалічні системи відображення інформації	92
9.4 Дисплеї з активною матрицею	96

9.5 Сегнетоелектричні дисплеї.....	98
9.6 Запитання та завдання для самоперевірки	99
10 Використання іонної імплантації для модифікації органічних сполук.....	100
10.1 Особливості іонної імплантації.....	100
10.2 Взаємодія іонів із полімерною мішенню	100
10.3 Зміна структури та складу полімерів у процесі імплантації.....	102
10.4 Властивості імплантованих полімерів	106
10.5 Запитання та завдання для самоперевірки.....	111
11 Органічні матеріали з магнітними властивостями	112
11.1 Загальні відомості про явища магнетизму.....	112
11.2 Правило Гунда	114
11.3 Магнетики на основі комплексів перехідних металів	116
11.4 Повністю органічні феромагнетики	118
11.5 Запитання та завдання для самоперевірки.....	122
12 Органічні матеріали для оптоелектроніки.....	123
12.1 Особливості використання ОНМ в оптоелектроніці	123
12.2 Органічні матеріали з нелінійними оптичними властивостями	123
12.3 Органічні матеріали з проявом фоторефрактивного ефекту	129
12.4 Фотохромні органічні матеріали.....	131
12.5 Запитання та завдання для самоперевірки.....	134
13 Елементи молекулярної мікро- та наноелектроніки.....	135
13.1 Принципи молекулярної мікроелектроніки.....	135
13.2 Метод Ленгмюра – Блоджетт	135
13.3 Випрямляч на основі молекули.....	136
13.4 Використання ефекту кулонівської блокади	138
13.5 Механізми протікання струму в молекулярних структурах	139
13.6 Транзистори на основі мономолекули	140
13.7 Запитання та завдання для самоперевірки.....	144
Рекомендована література	145

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

HOMO –	highest occupied molecular orbital (остання зайнята молекулярна орбіталь);
ITO –	indium tin oxide (оксид індія-олова);
LUMO –	lowest unoccupied molecular orbital (перша вільна молекулярна орбіталь);
OLED –	organic light-emitting diode (органічний світлодіод);
OMLED –	organic molecular light-emitting diode (органічний молекулярний світлодіод);
PANI –	polyaniline (поліанілін);
PLED –	polymer light-emitting diode (полімерний світлодіод);
p-NA –	4-Nitroaniline, p-nitroaniline or 1-amino-4-nitrobenzene (паранітроанілін);
PPV –	polifenilenvinilen (поліфеніленвінілен);
PTV –	polythiophenevinilen (політіофенвінілен);
PVP –	polivinilfenol (полівінілфенол);
STM –	scanning tunneling microscope (сканувальний тунельний мікроскоп);
TTF –	tetrathiafulvalene (тетратіафульвален);
TFT –	thin film transistor (тонкоплівковий транзистор);
TCNE –	tetracyanoethylene (тетраціаноетилен);
TCNQ –	tetracyanoquinodimethane (тетраціанхінодиметан);
TDAE –	tetrakis(dimethylamino)ethylene (тетракіс(диметиламіно)етилен);
АСМ –	атомно-силовий мікроскоп;
АО –	атомна орбіталь;
БКШ –	теорія надпровідності Бардіна – Купера – Шріффера;
ВАХ –	вольт-амперна характеристика;
ВДФ-ТФЕ –	сополімер вінілідену флюориду-трифлюороетилену;
ВНТ –	вуглецева нанотрубка;
ДА –	донорно-акцепторний;
ДНК –	дезоксирибонуклеїнова кислота;
ЕО –	електрооптичний;
ЕПР –	електронний парамагнітний резонанс;
ЕРС –	електрорушійна сила;

ІЧ –	інфрачервоний;
КПЗ –	комплекс із переносом заряду;
ЛБ –	метод Ленгмюра – Блоджетт;
ЛКАО –	лінійна комбінація атомних орбіталей;
МЕ –	молекулярна електроніка;
МО –	молекулярна орбіталь;
ОНМ –	органічні напівпровідникові матеріали;
ОСД –	органічний світлодіод;
ПА –	поліацетилен;
ПВДФ –	полівініліденфторид;
ПДА –	полідіацетилен;
РК –	рідкий кристал;
СД –	світлодіод;
СТМ –	сканувальний тунельний мікроскоп;
ФР –	фоторефрактивний (ефект);
ФХ –	фотохромний (ефект);
ЯМР –	ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Упродовж останніх десятиліть для розв'язання низки фундаментальних і прикладних завдань фізики та електроніки, а також конструювання нових приладів усе ширше використовуються органічні матеріали й здебільшого в нетрадиційних для себе сферах. Зокрема у фізиці напівпровідників та мікроелектроніці інтенсивні дослідження спрямовані на розширення кола напівпровідникових матеріалів із новими властивостями, а саме на розвиток молекулярної електроніки [1–7].

Молекулярна електроніка – наука про електронні властивості молекулярних (зокрема полімерних) матеріалів та особливості їх застосування в елементах електроніки, зокрема приладах для оброблення, запису, зберігання та передачі інформації.

Досить швидкими темпами поширюється впровадження в електронні пристрої (смартфони, павербанки, сонячні батареї тощо) одного з різновидів напівпровідникових матеріалів – органічних молекулярних напівпровідників [4, 6]. Як відомо, це широкий клас речовин, що за типом зв'язку є молекулярними сполуками й мають помітну електропровідність. До них належать молекулярні кристали, органічні барвники, молекулярні комплекси з перенесенням заряду, біологічні речовини (хлорофіл, бета-каротин), іон-радикальні солі, а також полімери.

Роботи в цьому напрямі стимулюються успіхами в синтезі органічних матеріалів із заданими добре відтворюваними параметрами. Це стосується, зокрема, полімерів, завдяки їх різноманіттю, технологічності та відносно низькій вартості. Спеціальні методи синтезу або наступної модифікації дають змогу варіювати провідність полімерів у широкому діапазоні від величин, властивих діелектрикам (нижче ніж 10^{-10} См/см), до значень металеві провідності (понад 1 См/см). Такі можливості стимулюють усе ширше застосування полімерів у електроніці не тільки як ізоляторів, але й для формування функціональних елементів [3, 8], зокрема резисторів, світлодіодів, транзисторів, сонячних елементів, акумуляторних батарей, мінідисплеїв тощо.

Важливість тих чи інших органічних матеріалів, добутих під час науково-технічних досліджень, виявляється настільки високою, що причетні до цього процесу вчені здобувають найвищі наукові відзнаки.

Наведемо приклад. Нобелівська премія з хімії за 1996 р. присуджена англійцю Г. Крото та американцям Р. Карл та Р. Смеллі за відкриття нових

молекулярних матеріалів – фулеренів (1985 р.). Таку оцінку зазначений винахід здобув тому, що фулерени посідають важливі позиції в сучасній електроніці: на їх основі можна створювати елементи, здатні рахувати окремі електрони (одноелектронний транзистор), виготовляти сита, що дають змогу розділяти атоми за їх розмірами, отримувати високотемпературні (40 К) надпровідники.

У 1990 р. Де Жен отримав Нобелівську премію за теорію рідких молекулярних кристалів. На цей час рідкі кристали здійснили революцію в електроніці – вони використовуються в різних дисплеях (у годинниках, телевізорах, комп'ютерах) як візуальні термодатчики (зміна кольору від температури) тощо. Лише за 10 років пройдено шлях від теорії до практичного використання.

І нарешті, 2000 р. Нобелівську премію з хімії присуджено американському фізику А. Хігеру та хімікам А. Макдіармиду (США) і Х. Ширакаві (Японія) за відкриття та розвиток електропровідних полімерів. Мотивація присудження нагороди має таке формулювання: «За високий науковий та практичний рівень, досягнутий у цій галузі, а також за розвиток міждисциплінарних зв'язків між хімією та фізикою».

Досить давно хіміки помітили, що чимало органічних солей, незважаючи на те, що є ізоляторами, мають характерний металевий блиск (сріблястий або мідний відблиск). Це викликало припущення, що деякі органічні речовини можуть виявляти металеву поведінку. Крім того, дослідження окремих біологічних молекул привело до висновку, що біологічні процеси часто супроводжуються перенесенням π -електронів на значні відстані вздовж певним чином упакованих молекул. Однак минуло досить часу, доки були відкриті реальні молекулярні провідники. На початку 1950-х рр. відкрили органічні напівпровідники з шириною забороненої зони 0,7–1 еВ, але з дуже низькою провідністю (опір порядку 10^9 Ом/см за кімнатної температури).

Відкриття А. Хігера, А. Макдіарміда та Х. Ширакави полягає у спростуванні загальноприйнятої думки, що пластмаси (полімери) можуть бути лише ізоляторами. Вони показали, що за певних умов сполучені полімери (тобто полімери з подвійними, потрійними та одинарними вуглецевими зв'язками, що чергуються) можуть мати провідність, близьку до металевій.

Раніше поліацетилен (ПА) був відомий як чорний непровідний порошок. У 1974 р. Х. Ширакава вперше добув плівки ПА з металевим блиском, але вони також не проводили електричний струм. У 1977 р. був досягнутий дивовижний результат: один із студентів А. Хігера виявив збільшення провідності ПА на 7–9 порядків за умови його окиснення в парах йоду (а також бромю або

хлору) за аналогією з напівпровідниками. Такий процес окиснення був названий легуванням. Подальше вивчення провідних процесів у ПА привело до створення моделі, у якій провідність пов'язана не з рухом упорядкованих між полімерними ланцюгами іонів, а з рухом у полімерному ланцюзі деяких заряджених частинок (утворених зарядами, що поставляються легуючою домішкою) – *солітонів* і *поляронів*, здатних вільно переміщуватися вздовж ланцюга.

Від електронів та дірок ці частинки відрізняються відсутністю спіна (у солітону та біполярону) і нижчою швидкістю переміщення. Об'ємна провідність цих матеріалів обмежена необхідністю стрибків заряджених частинок з одного ланцюга на інший (інтерсолітонні стрибки), проте за умови близького взаємного розташування ланцюгів (витягнутий ПА) об'ємна провідність може бути близькою до провідності міді за 300 К (в останньому випадку носіями заряду є електрони, а не солітони).

Леговані полімери використовуються як різні антистатичні покриття, електромагнітні екрани в літографічних процесах тощо. В електрохімічно легованих полімерах процес легування й делегування може керуватися зовнішньою напругою, що використовується для створення легких акумуляторних батарей.

Нелеговані полімери мають напівпровідникові властивості, у них можна інjektувати носії заряду з електродів. Уже створений повністю полімерний (тобто гнучкий) польовий транзистор. Однак унаслідок низької рухливості носіїв (10^{-2} – $0,5$ см²/В·с) він має обмежений діапазон робочих частот (до 100 кГц). Розробляються повністю полімерні інтегральні схеми, які можуть замінити в деяких випадках (наприклад, кодових електронних замках) кремнієві мікросхеми.

До «яскравих» застосувань належать полімерні світлодіоди (LED). Зазвичай LED містить провідний полімер як електрод з одного боку, напівпровідникового полімеру в центрі та напівпрозорого електрода. Полімерні LED мають ефективність перетворення від 4 % до 20 % (що порівняно з відповідними параметрами кристалічних світлодіодів) та випромінюють у всьому видимому діапазоні, суміші полімерів можуть випромінювати біле світло. На цей час розроблені дорожні знаки, що світяться, плоскі дисплеї в різних приладах. Незабаром, можливо, стануть реальністю плоскі екрани на основі полімерних LED, внутрішні стіни приміщень, що світяться білим, та багато іншого.

Однією з причин великого комерційного потенціалу провідних і напівпровідникових полімерів є той факт, що вони можуть бути зроблені швидко, дешево та у великих кількостях.

Особливо необхідно зупинитися на надпровідних властивостях органічних матеріалів. Поштовхом і стимулом для пошуку надпровідних органічних матеріалів було припущення У. Літтла, сформульоване 1964 р., про можливість високотемпературної надпровідності в органічному матеріалі. У. Літл спочатку цікавився проблемами біології та зіткнувся з тим фактом, що деякі типи молекул ДНК виявляються біологічно активними, якщо існують у формі замкнених кілець. Маючи на увазі здатність замкнутих надпровідникових кілець підтримувати постійний струм, можна уявити, що спіральні молекули зі структурою ДНК здатні існувати в надпровідному стані. Учений зробив відповідні розрахунки із застосуванням мікроскопічної теорії надпровідності (теорія Бардіна – Купера – Шріффера, або БКШ).

У моделі У. Літтла розглядалася модельна лінійна макромолекула з особливою структурою (провідний полімер у центрі з приєднаними, сильно поляризованими бічними групами). Основне припущення цієї моделі полягало в тому, що спарювання електронів здійснюється не за допомогою фононів, а завдяки електронних збурень у молекулі. Відповідно, оцінки T_c для механізму Літтла дають 300–2000 К. Зауважимо, що використані припущення в моделі Літтла не є безперечними. Проте цінність його ідеї полягає в стимулюванні теоретичних та експериментальних робіт для систем з обмеженою розмірністю, у розгляді нових механізмів надпровідності та в пошуку органічних провідників.

Практично завдання здійснення високотемпературної надпровідності в органіці не розв'язано. Однак унаслідок цих пошуків було синтезовано значну кількість органічних провідників і надпровідників.

Зокрема необхідно наголосити на трьох важливих досягненнях у цій галузі:

– створення надпровідного полімеру $(S)_n$ з $T_c = 1$ К (квазідвовимірний надпровідник);

– відкриття 1980 р. органічних надпровідників $(TMFSF)_2(PF)_6$ з $T_c = 0,9$ К за умови тиску 12 кбар. Нині понад 30 сполук такого виду синтезовано, де досягнуто температури переходу близько 12 К;

– останнє досягнення пов'язане з недавнім відкриттям надпровідності у фулеренах – органічних речовинах з температурою переходу 18 К в K_3C_{60} та 45 К в $Rb_xTl_yC_{60}$.

Навчальний посібник призначений для студентів спеціальностей 171 Електроніка, 176 Мікро- та наносистемна техніка, G5 Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та радіотехніка другого (магістерського) рівня вищої освіти під час вивчення дисциплін, пов'язаних із використанням сучасних провідних, напівпровідникових і діелектричних матеріалів, зокрема мікро- та наноструктур, плівок, метаматеріалів, квантоворозмірних структур, вироблених на основі органічних сполук і полімерів. Посібник також буде корисний для здобувачів третього наукового рівня вищої освіти відповідних спеціальностей.

1 ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ В МОЛЕКУЛЯРНІЙ ЕЛЕКТРОНІЦІ

1.1 Електрофізичні особливості молекулярних матеріалів

Органічні напівпровідникові матеріали завдяки своїм властивостям призначені для використання у відповідному напрямі електроніки, а саме в молекулярній електроніці [4, 7].

Важливою особливістю органічних матеріалів є те, що їх основні властивості тісно пов'язані з хімічною будовою молекул. Міжмолекулярна взаємодія, що визначається вандерваальсівськими силами, у цьому разі виявляється набагато слабшою, ніж взаємодія атомів у молекулі. Отже, електрони виявляються здебільшого локалізованими на молекулах, а не «розмазаними» по кристалічній ґратці [9].

Наприклад, бензол і антрацен кристалізуються в однаковій кристалічній групі зі схожими параметрами ґратки, проте електронні параметри, такі як ширина забороненої зони E_g , виявляються різними. А саме E_g залежить істотно від кількості π -електронів, пропорційної кількості бензольних кілець, яких у бензолі одне, а в антрацені три:

$$E_g = a + bk^{-n},$$

де a , b , k – сталі;

n – кількість електронів.

У цьому полягає основна різниця між молекулярними матеріалами та поширеними для застосування в електроніці твердотільними неорганічними матеріалами. Отже, можна виокремити дві основні властивості молекулярних матеріалів:

- а) локалізація електронів на молекулі;
- б) однозначне розташування атомів у молекулі (на відміну від розташування домішок у кристалічній ґратці напівпровідників).

Зазначимо, що до молекулярних матеріалів можуть належати як неорганічні, так і органічні матеріали, однак останніх існує набагато більше, тому частіше під молекулярними матеріалами розуміють органічні матеріали.

З іншого боку, молекулярні матеріали є системами з різною розмірністю: молекули в розчині – квантові точки, довгі полімерні молекули – квантові дроти, молекулярні плівки й шари типу графіту – двовимірні електронні системи, молекулярні кристали (кристали фулеренів) – тривимірні системи.

У цьому значенні ці матеріали цікаві як природні об'єкти вивчення фізики систем різної розмірності.

У молекулярній електроніці (МЕ) можна виокремити два основні розділи: мікро-МЕ та макро-МЕ. Мікро-МЕ – це електроніка, у якій елементарними блоками є молекули або навіть їх фрагменти.

1.2 Предмет молекулярної макроелектроніки

Молекулярна макроелектроніка – наука про молекулярні матеріали, що використовуються в електроніці. До них належать органічні ізолятори, напівпровідники, метали та надпровідники, п'єзоелектрики, органічні магнітні матеріали, нелінійні оптичні матеріали тощо. Зауважимо, що тоді як мікро-МЕ – це предмет комерційних розробок наступного століття, молекулярні матеріали в макромасштабах уже застосовуються нині, і ця сфера бурхливо розвивається.

Крім того, необхідно згадати низку інших застосувань молекулярних матеріалів в електроніці, наприклад: нелінійні оптичні матеріали як елементи оптичного комп'ютера; п'єзо- та піроелектрики, що використовуються як мікрофони для звуколокації у воді та в медичних УЗ-приладах (оскільки швидкість звуку в організмі можна порівняти зі швидкістю звуку у водних середовищах); перспективним напрямом є дослідження органічних магнітних матеріалів (мета – створити легкий, прозорий магніт); цікава фотохімія полімерних матеріалів сприяла розвитку окремої технічної галузі (батареї та акумулятори на основі полімерних матеріалів); широко застосовуються термохромні молекулярні матеріали (що змінюють колір під впливом температури).

1.3 Мікроелектроніка та молекулярна електроніка

1.3.1 Зменшення розмірів електронних елементів

Упродовж еволюції напівпровідникової електроніки безперервно йшов процес мініатюризації електронних пристроїв. Кожне нове покоління приладів розрізнялося меншими розмірами та більшою швидкістю спрацьовування. Площа кремнієвих кристалів, необхідних для виконання конкретних функцій, зменшувалася удвічі кожні півтора року (цей часовий процес проілюстрований на рис. 1.1). Розмір приладів зменшувався рівномірно з 50-х до кінця 80-х рр. (від 10 см – у вакуумних приладах до 1 мкм – в інтегральних схемах).

У 90-ті рр. спостерігався злам або насичення цієї залежності, що пов'язано з важливими фізичними обмеженнями, які перешкоджають подальшому зменшенню розмірів. Продовження цієї прямої приводить нас до розміру елемента порядку 10^{-2} – 10^{-3} мкм, які практично досягнуті на початку ХХІ ст. Ці розміри наближаються до молекулярних і атомних, тобто в майбутньому ми перейдемо до якісно нової електроніки – молекулярної. На цей час типові розміри кремнієвого елемента обмежуються розміром 7...9 нм. Подальше зменшення розмірів наштовхується на важливі фізичні обмеження [10, 11]. У цьому необхідно зазначити, що сучасні технічні методи виготовлення інтегральних схем не обмежують розміри елементів. Горизонтальні розміри елементів визначаються можливостями рентгенівської, електронної та іонно-променевої літографії, їх роздільна здатність менша ніж 1 нм. Вертикальний розмір структур визначається можливостями епітаксійних методів вирощування, і тут можна створити елементи з товщиною бази меншою ніж 10 нм. Основні фізичні обмеження розглянуті нижче.

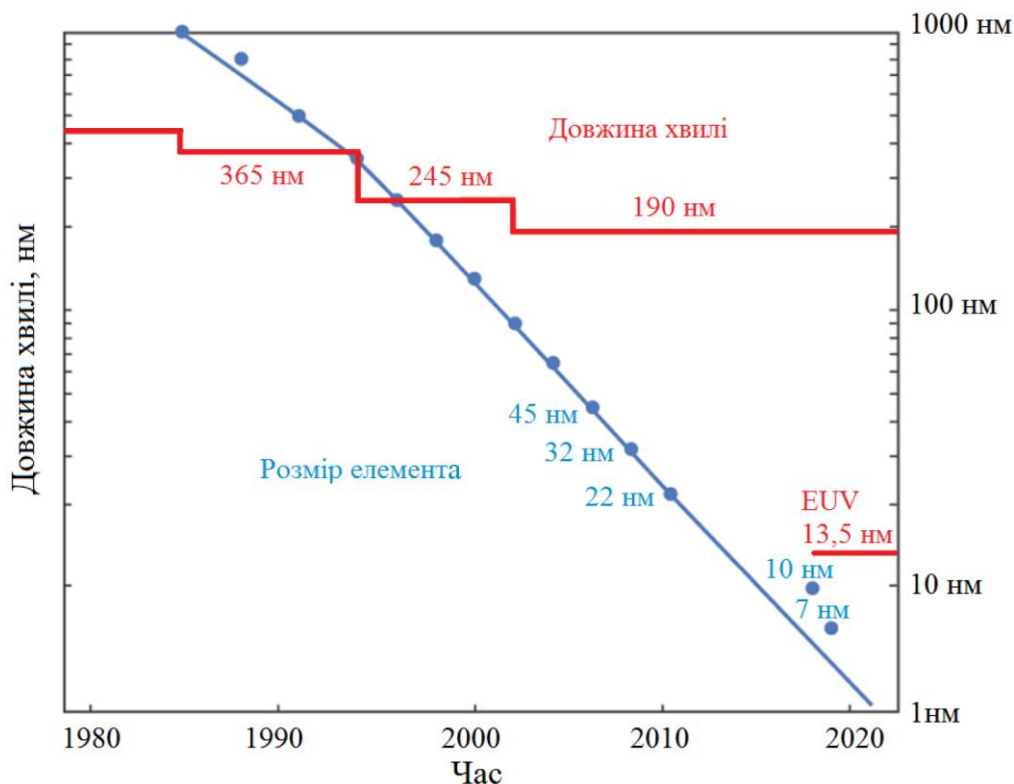


Рисунок 1.1 – Зменшення розмірів елементарних активних пристроїв у електроніці протягом останніх 50 років

1.3.2 Обмеження завдяки флуктуаціям концентрації домішки

В основі напівпровідникової електроніки лежить процес легування, тобто запровадження домішок [6]. Однак розподіл домішок випадковий і схильний до

флуктуацій. Середньоквадратична флуктуація ΔN числа домішок $N = NV$ у зразку об'єму V дорівнює

$$\Delta N \cong N^{1/2} = (NV)^{1/2}.$$

Для створення приладів із контрольованими властивостями відносна флуктуація концентрації домішок у цьому об'ємі не має перевищувати 1 %, тобто $N^{1/2}/N < 0,01$, отже $N = NV > 10^4$. За умови середньої концентрації домішки $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ це накладає обмеження на об'єм пристрою $V > 10^{-14} \text{ см}^3$. Це означає, що лінійний розмір пристрою не має бути меншим за 0,2 мкм.

Поверхневий коефіцієнт дифузії домішок виявляється значно вищим, ніж в об'ємі. Ця обставина обмежує горизонтальні розміри пристроїв значенням 0,1 мкм.

1.3.3 Зміна характеру руху електронів

Якщо розміри пристрою менші, ніж деякі властиві довжини, що визначають масштаб явищ переносу, відбувається зміна характеру електронного транспортування. Так, якщо розмір пристрою менший, ніж довжина вільного пробігу носіїв, транспортування стає балістичним. Це, з одного боку, підвищує швидкодію, оскільки час перебування електрона у пристрої та час будь-яких фізичних процесів мінімальний (якщо порівнювати з дифузійним перенесенням). Однак, з іншого боку, у цьому разі виявляється чутливість до реалізації пристрою, зокрема до характеру розсіювання на границях (і таким чином посилюються вимоги до технології створення відповідних пристроїв).

Інший важливий фактор пов'язаний із квантовими інтерференційними ефектами та виявляється в ситуації, коли транспортування в межах пристрою є фазовокогерентним. Це відбувається, якщо розмір пристрою менший, ніж довжина дифузії щодо процесів збою фази, що дорівнює $(lvT_\phi)^{0,5}$ (де v – швидкість електрона; T_ϕ – час збою фази, який у найпростішому випадку дорівнює часу релаксації електронів на фононах). У разі високих температур така ситуація практично не досяжна, оскільки час T_ϕ дуже малий. Однак вона цілком реальна для пристроїв, що працюють за низьких температур, де довжина може досягати 1 мкм.

Фазова когерентність додає принципово нову фізику, зокрема збільшується чутливість параметрів пристрою до конкретної реалізації просторового розподілу домішок, виникають нетривіальні залежності опору електричного та магнітного полів (так звані мезоскопічні ефекти). Зазначені обставини, пов'язані з розмірними ефектами (у першій ситуації – класичними,

у другій – квантовими), призводять до важливих обмежень створення механізмів мінімальних розмірів.

1.3.4 Температурний режим елементів інтегральних схем

У процесі проходження струму нагрівання одного елемента мікросхеми за допомогою фононів переноситься на інші елементи, що спричиняє небажані ефекти. Для нормальної роботи нагрівання не має перевищувати 10^2 Вт/см².

Важливим параметром функціональної електроніки є швидкодія τ – час проходження носія крізь активну ділянку, цей параметр також буде обмежений розмірами мінімальної активної ділянки приладу. Якщо розмір активної ділянки > 1 мкм і максимальної швидкості носіїв 10^6 м/с, швидкодія $\tau > 10^{-12}$ с. Насправді в Si-приладах дрейфова швидкість носіїв на два порядки нижча, тому час проходження активної ділянки буде ще на два порядки триваліший. Швидшими є транзистори на гарячих електронах або прилади на основі GaAs, але вони відносно дорожчі.

Існує також проблема, пов'язана із значною складністю сучасних кремнієвих приладів та мікросхем, що призводить до малого виходу приладів і до неабияких труднощів їх тестування. З іншого боку, біофізики рухаються у зворотному напрямку. Починаючи з дослідження тварин і рослин загалом, зараз вони зосереджують увагу на індивідуальних біомакромолекулах, які за своєю складністю вже нагадують великі інтегральні схеми [8, 11] (рис. 1.2).

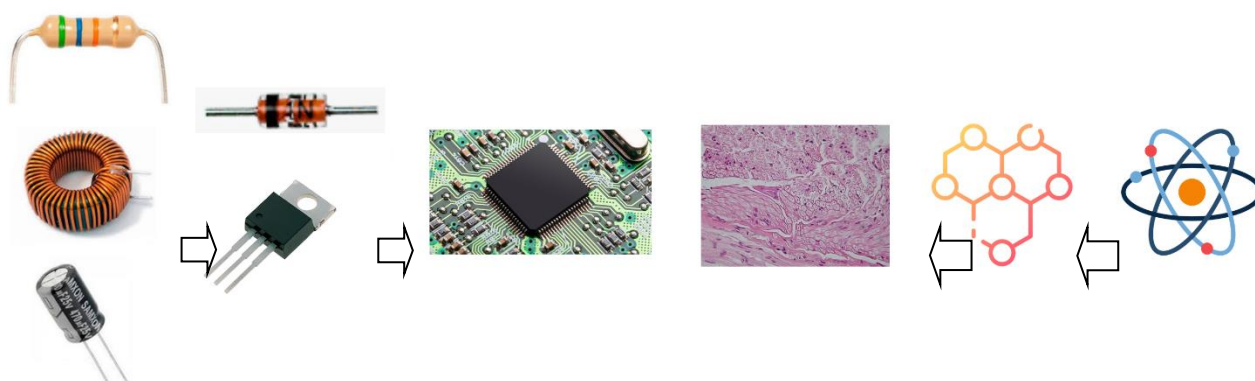


Рисунок 1.2 – Напрями розвитку неорганічної електроніки та електроніки молекулярних, біологічних об'єктів

1.4 Електроніка на базі окремих молекул

Наскільки реальною є молекулярна мікроелектроніка? Оптимізм додає той факт, що існує людський мозок та органи чуття. Хоча в деяких ситуаціях

мозок і поступається сучасному комп'ютеру (незначна швидкість оброблення інформації, також низькі відтворюваність і надійність), у багатьох інших аспектах мозок перевершує комп'ютер (інтелект, низька споживана потужність, спонтанність, малі розміри). Найкращими сенсорами досі є очі та ніс. Око здатне реагувати на окремі фотони, розрізняти кольори, ніс сприймає хімічні речовини в дуже малих кількостях (кілька молекул). Великою перевагою живих об'єктів є значний обсяг пам'яті, сховищем інформації є генетична система. Так, молекула ДНК зберігає 10^{14} біт/см² або 10^{21} біт/см³, оскільки розмір молекулярного фрагмента становить 10^{-7} см. Для порівняння аркуш папера – 100 біт/см², інтегральна схема – 10^9 – 10^{10} біт/см², якщо розмір фрагмента інтегральної схеми становить 10^{-8} м, голографічне середовище 10^{10} – 10^{12} біт/см³ (обмеження тут пов'язане з довжиною хвилі – 1мкм).

Дослідження в галузі молекулярної електроніки почалися в 50-х рр., коли були синтезовані окремі молекули, здатні виконувати логічні функції (бістабільні молекули, що змінюють свій стан під дією світла, електричного поля, тиску, які спроможні виконувати роль тригерів). Однак залишалося незрозумілим, як передавати інформацію безпосередньо до таких молекул. Інтерес до молекулярної електроніки відродився в 70-х рр. ХХ ст. у зв'язку з відкриттям провідних полімерів – молекулярних дротів, здатних передавати збурення вздовж молекулярного ланцюга. Відразу ж було запропоновано гіпотетичні пристрої типу молекулярного фототранзистора. Зараз реальним кандидатом на роль молекулярних дротів є ще й вуглецеві нанотрубки [11].

Виникає питання: наскільки реально можна маніпулювати з пристроєм на молекулярному рівні, як його виготовити та досліджувати. Для виготовлення структур такого масштабу можна впроваджувати добре розвинені методи нанолітографії (поверхнева роздільна здатність порядку декількох нанометрів). Тобто можна виготовляти структури органічного матеріалу за допомогою молекулярної адсорбції на відповідну підкладку. Мономолекулярні шари можуть бути добути методами молекулярної епітаксії або методом Ленгмюра – Блоджетт (в останньому методі шари молекул формуються на межі вода – повітря).

Досліджувати отримані структури можна за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (СТМ) або атомно-силового мікроскопа (АСМ). У цих приладах розміри контролюються завдяки експоненційній залежності струму від відстані між електродом-вістря та поверхнею, або аналогічній залежності сили взаємодії вістря та поверхні. У цьому разі струм проходить крізь один атом на кінці вістря, що забезпечує молекулярну роздільну здатність і на поверхні.

Ще одним цікавим методом дослідження окремих молекул у матриці є оптичний метод «випалювання дірок». Оскільки кожна молекула в аморфній або полімерній матриці має власне оточення, її спектр розташований у певній вузькій спектральній ділянці, а спектр усіх молекул виглядає як неоднорідно розширена смуга поглинання. За умови освітлення монохроматичним світлом, що відповідає якійсь одній молекулі, її спектр поглинання змінюється, а в широкій смузі поглинання з'являються дірки.

Наведемо приклад реально робочого пристрою – молекулярного випрямляча, створеного 1974 р. на основі одного молекулярного шару. Як активний елемент обрано молекулу із сильною акцепторною групою, з одного боку, і сильною донорною групою – з іншого (аналог молекулярного гетеропереходу). Моношар таких молекул розташований між двома металевими електродами. Вольт-амперна характеристика такого пристрою демонструє властивості, притаманні для випрямляча незалежно від матеріалу електродів. На цей час уже розроблено кілька типів молекулярних транзисторів: електромеханічний транзистор на основі СТМ та молекули фулерену; на основі вуглецевої одностінної нанотрубки; на основі Si, SiO та впорядкованого моношару молекул (рис. 1.3).

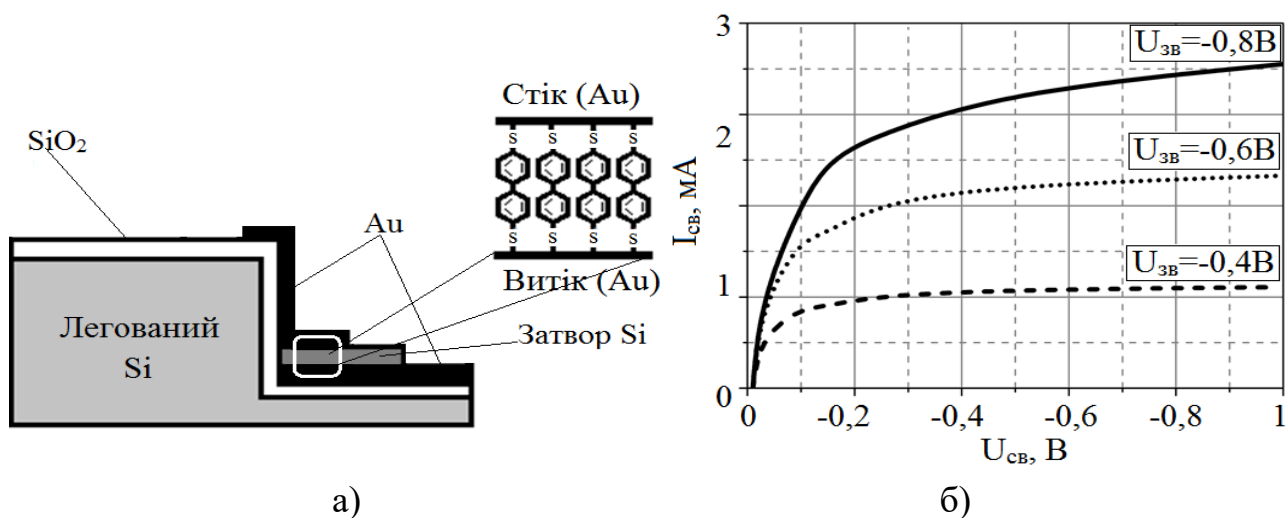


Рисунок 1.3 – Молекулярний транзистор на основі молекул біфеніл-4,4-дитіол:
а – структура молекулярного транзистора; б – характеристики транзистора

На завершення перелічимо основні переваги молекулярної електроніки, якщо порівнювати її з традиційною напівпровідниковою електронікою.

- 1) Лінійний розмір активного елемента принаймні на два порядки менший.
- 2) Розташування молекулярних фрагментів чітко детерміноване (як, наприклад, у молекулі ДНК), на відміну від випадкового розподілу домішок у неорганічних матеріалах.

3) Можливість тривимірної організації.

4) Зменшення розмірів до 10^{-9} м означає збільшення швидкодії – теоретично до $10^{-9}/10^6 = 10^{-15}$ с (де 10^6 м/с – швидкість передачі заряду, тобто швидкість електрона). Зауважимо, що в деяких випадках жорсткіші обмеження пов'язані з кінцевою частотою молекулярних коливань, що обмежує час, протягом якого може відбуватися перебудова молекули (10^{-13} – 10^{-14} с).

5) Нарешті, важливо наголосити на можливості багатозначної логіки та більш ефективних засобів оброблення інформації.

1.5 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Особливості молекулярної електроніки.
2. Від чого залежить ширина забороненої зони молекулярних матеріалів?
3. Визначення молекулярних матеріалів.
4. Особливості «легування» та провідності поліацетилену (ПА).

Солітони та полярони.

5. Використання напівпровідникових полімерів у польових транзисторах.
6. Використання напівпровідникових полімерів у світлодіодах.
7. Напівпровідникові полімери та надпровідність.
8. Фізичні обмеження сучасної мікроелектроніки.
9. Які переваги має молекулярна мікроелектроніка?
10. Технології елементів молекулярної мікроелектроніки.
11. Конструкція молекулярного випрямляча та принцип його дії.
12. Будова та функціонування молекулярного транзистора.

2 БУДОВА ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

2.1 Особливості будови хімічних зв'язків вуглецю та його модифікацій

Полімерні матеріали мають низку важливих для електроніки властивостей: мала питома вага, легко обробляються та хімічно інертні. Більшість полімерів є ізоляторами, тому їх широко використовують як діелектрики та ізоляційні матеріали. В останні роки зріс інтерес до електропровідних полімерів, які отримують за допомогою спеціальних методів. Ці сполуки мають усі ознаки нових перспективних матеріалів для створення функціональних елементів електроніки. Отримання матеріалів із заданими електричними характеристиками потребує детального знання їх будови, а також фізико-хімічних властивостей. Зі свого боку важливою особливістю полімерів, яка позначається на їх фізичних і хімічних властивостях, є характер зв'язку між атомами в молекулі [12].

Оскільки основою матриці більшості полімерних матеріалів є вуглець, то закономірно почати з деяких особливостей хімічних зв'язків різних форм вуглецю. Це найбільш необхідно в разі розгляду піролізованих або імплантованих полімерів, коли одним із результатів енергетичного впливу стає карбонізація матеріалу, та його властивості визначаються формуванням вуглецевих фаз у полімерній матриці [13, 14].

Атом вуглецю має атомний номер 6, і йому властива електронна конфігурація $1s^2 2s^2 2p^2$ в основному стані. За умови об'єднання таких атомів у молекули атомні орбіталі за допомогою перерозподілу електронної щільності щодо ядра формують *гібридні орбіталі*, які мають чітко спрямований характер. Атомна орбіталь – одноелектронна хвильова функція, отримана розв'язанням рівняння Шредінгера для цього атома, задається квантовими числами: основним n , орбітальним l і магнітним m .

Унаслідок утворення хімічного зв'язку атоми перекриваються орбіталями в тому напрямку, де максимально сконцентровано електронну щільність. Унікальність вуглецю полягає в його здатності утворювати структурні сполуки, які містять атоми, розташовані в одному з трьох станів із гібридизацією атомних орбіталей sp^3 , sp^2 або sp [15] (рис. 2.1).

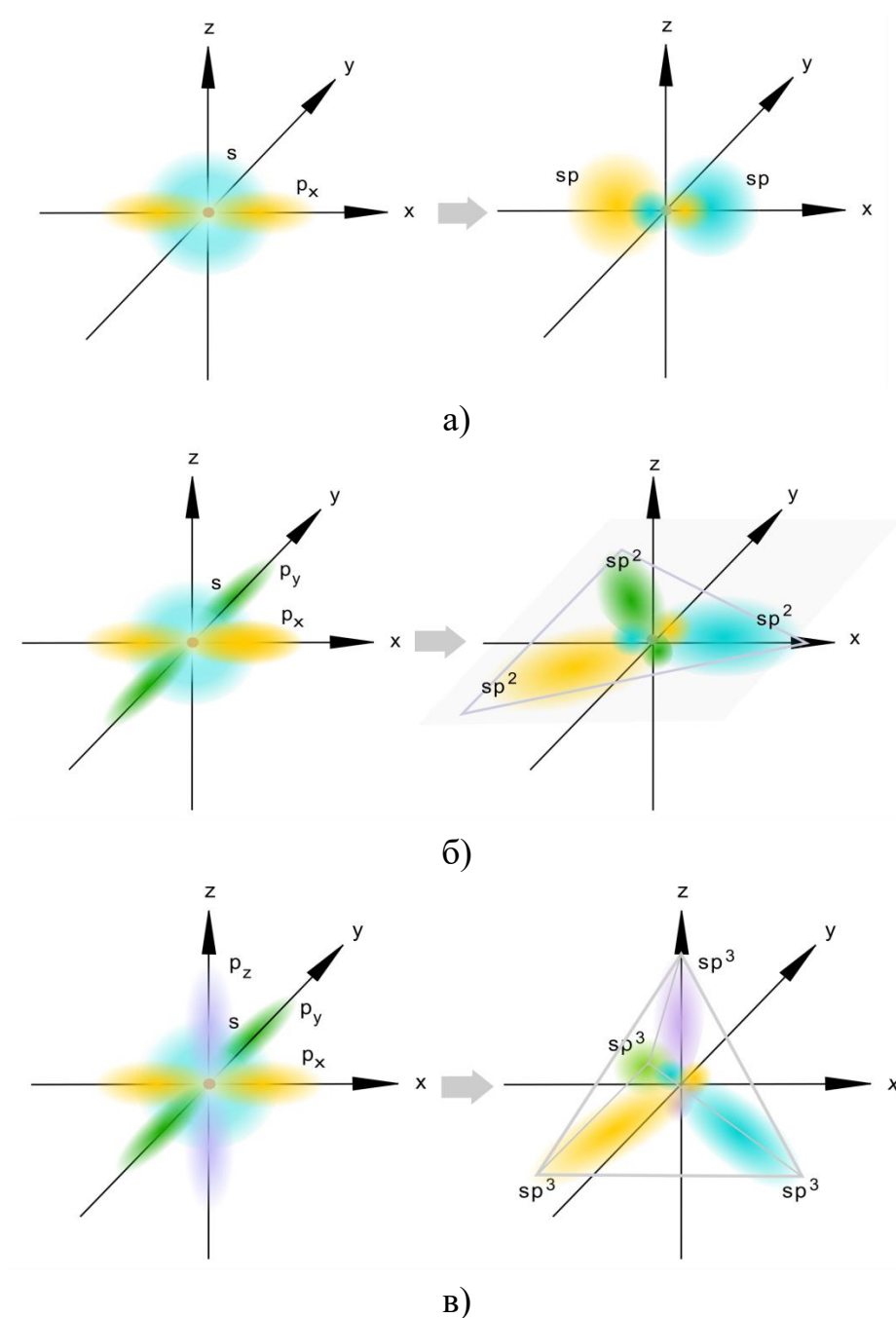


Рисунок 2.1 – Гібридизація атомних орбіталей вуглецю:
 а – виникнення sp -орбіталей; б – виникнення sp^2 -орбіталей;
 в – виникнення sp^3 -орбіталей

Гібридизація орбіталей – процес змішування різних атомних орбіталей (s , p , d , f) центрального атома багатоатомної молекули з виникненням однакових орбіталей, еквівалентних за своїми властивостями.

Можна назвати кілька основних груп вуглецевих матеріалів. Найбільш відомі алотропні форми вуглецю – це *графіт* та *алмаз*. Розвиток сучасних технологій викликав появу значної кількості різновидів графіто- та алмазоподібних матеріалів. Крім цього, відкрито та синтезовано ще кілька

різновидів вуглецевих матеріалів, що досить складно розглядати як одну з двох вищезгаданих груп. Це *карбіни, карболіти, склоуглець, цільно-вуглецеві полімери, фулерени* та *нанорозмірні вуглецеві трубки*. Дві останні категорії виокремлюють як самостійні алотропні форми вуглецю.

2.2 Будова та хімічні зв'язки полімерів на основі вуглецю

Полімерними матеріалами є сполуки, побудовані із значної кількості атомів чи атомних груп, з'єднаних між собою валентними зв'язками. Полімери можна схарактеризувати так само, як високомолекулярні сполуки, макромолекули яких містять велику кількість повторюваних груп (мономерних ланок). Молекулярна маса полімерів може змінюватися від кількох тисяч до кількох мільйонів. Крім того, для більшості полімерів властивий дуже широкий розподіл за величиною молекулярної маси [13, 14].

У полімерах здебільшого реалізуються два типи зв'язків: σ та π .

σ -зв'язок – це основний зв'язок у молекулі, що переважно утворюється між атомами способом перекриття електронних орбіталей, розташованих уздовж осі, яка з'єднує ядра атомів, що зв'язуються. Між двома атомами можливий лише один σ -зв'язок.

π -зв'язок виникає внаслідок бічного перекриття негібридних орбіталей, спостерігається між атомами, вже з'єднаними σ -зв'язком.

σ - та π -зв'язок можуть утворювати подвійний зв'язок між сусідніми атомами в молекулі. Регулярне чергування простих та подвійних зв'язків приводить до утворення *сполучених* (взаємопов'язаних) систем у полімерах. Структуру сполучених з'єднань зручно описати, якщо розглянути будову бензолу. Атом вуглецю в молекулі бензолу має три тригональні гібридні sp^2 -орбіталі (кути між розташованими в площині молекули σ -зв'язками дорівнюють 120°), а також однією відокремленою $2p^2$ -орбіталлю, вісь якої перпендикулярна площині молекули. Одна з трьох гібридних орбіталей використовується для утворення зв'язку з атомом водню, а дві інші – з двома сусідніми атомами вуглецю. $2p^2$ -орбіталі сусідніх атомів перекриваються, утворюючи π -орбіталі, і електронний заряд симетрично розподіляється за ними, внаслідок чого виникають два заряджені шнури у формі шестикутника. Один з них розташований над площиною молекули, що містить ядра атомів вуглецю, а другий – під нею (рис. 2.2).

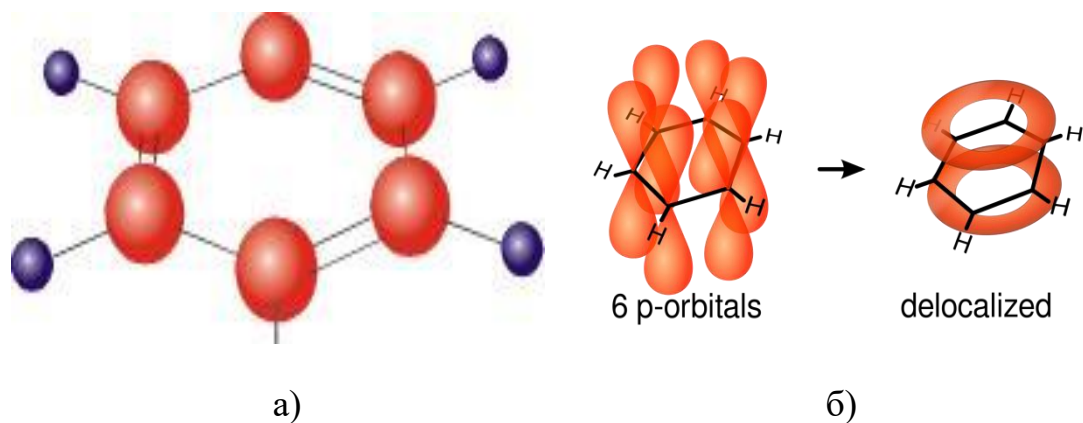


Рисунок 2.2 – Молекула бензолу: а – структура; б – π -зв'язок

σ -орбіталі розташовані симетрично до осей зв'язків і утворюють локалізовані зв'язки С–С та С–Н. Електрони, розміщені на цих орбіталях, зосереджуються переважно вздовж лінії, що з'єднує два вуглецевих ядра, і є локалізованими. Електрони π -орбіталей, навпаки, делокалізовані за всіма вуглецевими атомами в такий спосіб, що можуть вільно переміщуватися молекулою. Їх іноді називають рухливими, чи ненасиченими електронами, що вказує на їх походження з ненасичених зв'язків. Завдяки наявності рухливих π -електронів електричні дії легко передаються з однієї частини молекули до іншої. Також π -електрони відповідальні за передачу хімічних і фізичних впливів уздовж усієї довжини великих молекул у біологічних (органічних) системах, наприклад, у меланіні, ДНК, гемоглобіні тощо.

2.3 Класифікація полімерів за будовою та складом

За будовою атомні угруповання макромолекул можуть бути пов'язані між собою з утворенням довгих ланцюгів – *лінійних полімерів*, розгалужених ланцюгів – *розгалужених полімерів* або тривимірних сіток, що складаються з відрізків ланцюгової будови – *шпигати* або *просторові полімери*. Макромолекули можуть містити кілька типів мономерних ланок, утворюючи в цьому разі сополімери. Основна різниця між ланцюговою макромолекулою та звичайною полягає в тому, що завдяки величезній довжині, якщо порівнювати з поперечним перетином (тисячі проти одиниць А), у макромолекулі виникає гнучкість.

За складом органічні полімери розрізняють:

- карболанцюгові;
- гетероланцюгові.

Карболанцюгові полімери містять в основному ланцюгу тільки С-С-зв'язки. У таких полімерах можуть міститися і гетероатоми (азот, кисень тощо), але вони належать не до основного ланцюга, а лише до складу бічних груп. Приклади: поліетилен, полівінілхлорид, поліакрилонітрил, каучук тощо.

Основний ланцюг гетероланцюгових полімерів містить атоми різних елементів. Приклади: поліефіри, поліаміди (капрон, нейлон).

Крім цього, полімерам властива *надмолекулярна структура*. Під такими структурами необхідно розуміти сукупність різноманітних за формою, розмірами та внутрішньою будовою відокремлених утворень, що містять чимало ланцюгових макромолекул. Існують різні типи надмолекулярної структури: аморфний (склоподібний) полімер із випадковою упаковкою макромолекул, складені полімерні ланцюги, що утворюють ламелі, які є аналогами двовимірних молекулярних кристалів, кристалічний полімер, мікрооб'єми аморфно-кристалічних полімерів тощо.

Для кристалічних полімерів, з одного боку, властиве формування правильно огранованих кристалів розміром 10–100 мкм, з іншого – полімери утворюють дуже недосконалі кристали, тобто їх структура не є однорідною. Для полімерів із жорсткими ланцюгами притаманні волокнисті структури. Аморфні полімери побудовані з ланцюгів, згорнутих у глобули або зібраних у пачки (кілька десятків ланцюгових молекул у поперечнику), що зумовлює їх структурну гетерогенність. Реальні полімерні тверді тіла зазвичай є сумішшю кристалічної та аморфної фази.

Структурна неоднорідність полімерних матеріалів виникає внаслідок розбіжності між термодинамічною поведінкою макромолекул та поведінкою звичайних молекул. Статистична теорія полімерів, розвинена Флорі та Волькенштейном, показала, що макромолекулярні системи можуть одночасно існувати в декількох кристалічних або надмолекулярних формах. Це явище відоме як *поліморфізм*.

У межах теорії поліморфізму відомо, що з простих молекул енергетично вигідною конфігурацією є кубічні ґратки. Інші зміни вимагають вищих значень енергії, тобто система може відхилитися від кубічної симетрії лише нетривалий час за певних термодинамічних умов. У разі молекул низької симетрії найбільш сприятливими кристалічними ґратками будуть ті, симетрія яких близька до симетрії електронної конфігурації молекули. Зниження симетрії відповідає зменшенню рівня потенціалу й, отже, у певних термодинамічних умовах може існувати дві або більше кристалічних форм і речовина здатна переходити з однієї форми до іншої. Наприклад, гексагональна упаковка може змінюватися на триклинну й навпаки.

Як описувалося вище, агрегація макромолекул полімеру має певну (надмолекулярну) структуру за аналогією з кристалічним осередком. Симетрія такої агрегації в полімерах не повторюється у всьому обсязі, структура не має далекого порядку, проте поняття симетрії агрегації існує в статистичному сенсі. Отже, агрегація, що має певні функції розподілу за формою та розмірами, може розглядатися як деяка структура із усередненою вільною енергією, та концепція поліморфізму може бути поширена на аморфні полімерні тверді тіла, що мають певну надмолекулярну структуру. Отже, може бути отримана залежність енергії від параметрів симетрії, яка визначається декількома мінімумами, що відповідають тій чи іншій формі полімеру та свідчить про ймовірність взаємопереходів з однієї форми до іншої.

2.4 Особливості фізичних властивостей полімерів

Полімери можуть існувати у твердому стані (аморфному або кристалічному, часто у поєднанні зазначених станів), в'язкоеластичному (гума) і в'язкоплинному стані. Особливістю полімерів є поєднання властивостей твердих тіл і рідин, тобто ці речовини, з одного боку, мають міцність твердих тіл, з іншого – здатні до оборотних деформацій, тобто визначаються пластичністю. Розчини полімерів мають підвищену в'язкість. Унаслідок набухання в рідинах полімери утворюють системи, проміжні за своїми властивостями між твердим тілом і рідиною. Полімери мають високу анізотропію механічних властивостей, що полягає в можливості утворення плівок і волокон.

Температура кипіння полімерів вища за температуру розкладання, тому полімери, не спроможні перебувати в газоподібному стані, лише в конденсованій фазі, тобто у твердому чи рідкому стані. Один із різновидів твердого стану – склоподібний, у якому молекули втрачають здатність переміщення. Скло аморфне. Інший різновид – високоеластичний стан. У цьому стані полімери здатні до значних оборотних деформацій та перебувають у деякому проміжному стані між рідким і склоподібним станами. У процесі деформації переміщуються лише малі ділянки ланцюгових макромолекул. У деяких полімерах, наприклад, у зшитих гумах, в'язкоеластичний і в'язкоплинний стани взагалі відсутні, полімер не плавиться.

2.5 Класифікація полімерів за фізико-хімічними властивостями

Зважаючи на вищесказане щодо фізико-хімічних властивостей, можна виокремити три класи полімерів:

- полімери, що можуть існувати у вигляді скла, високоеластичного тіла та розплаву (пластмаси, волокна, каучуки);
- полімери із жорсткими ланцюгами (целюлоза, протеїни);
- армовані полімери – речовини з певною структурою, наприклад комбінація полімерного складника з довгими скляними волокнами.

Властивості полімерів дуже залежать від характеру макроскопічних надмолекулярних структур, описаних вище. Зміна надмолекулярної структури полімерів – *структурний перехід* – приводить до зміни фізичних і хімічних властивостей, впливаючи на перебіг реакцій у полімерній матриці. Плавлення, наприклад, можна пояснити як структурний перехід, у якому упорядкована структура стає менш упорядкованою чи безладною.

Структурні переходи визначаються такими макроскопічними властивостями:

- питомий об'єм матеріалу різко змінюється, що виявляється в залежностях теплового розширення від температури за умови постійного тиску;
- спостерігається зміна ентальпії, що можна зафіксувати, наприклад, методом диференційної калориметрії;
- температурна залежність часу механічної чи діелектричної релаксації відхиляється від рівняння Ареніуса, оскільки енергія активації (ентальпія) не є константою;
- структурні переходи виявляють високу чутливість до термічної передісторії.

Крім структурних переходів, у полімерах відбуваються *релаксаційні явища*, що не передбачають широкомасштабних змін структури, а змінюють лише локальний рух деяких частин молекул.

Полімеру властиві дві групи релаксаційних явищ. Перша пов'язана з переміщенням протяжних ділянок полімерних ланцюгів, друга зумовлена коливанням або обертанням ланок цих ланцюгів, наприклад обертання бічних груп або сегментів основного ланцюга типу колінчастого вала.

Переходам, зумовленим локальним рухом груп, притаманні такі властивості:

- питомий об'єм полімеру не змінюється суттєво;
- не спостерігається суттєвої зміни ентальпії, можлива лише зміна питомої теплоти;

– температурна залежність часів механічної та діелектричної релаксації задовільно описується рівнянням Ареніуса;

– переходи не дуже чутливі до термічної передісторії.

Розподіл переходів на структурні та зумовлені локальним молекулярним рухом не є строгим. Локальний рух ланцюгів може містити й деяку структурну перебудову, тоді як структурні переходи супроводжуватимуться релаксаційними явищами. Однак накопичений на цей час експериментальний матеріал дає змогу чітко розмежовувати ці два види переходів і свідчить про те, що бічні групи або окремі сегменти молекулярних ланцюгів можна розглядати як самостійні термодинамічні системи. Такий підхід полегшує розгляд впливу зміни структури на властивості полімерних матеріалів.

У використанні полімерів у електроніці або електротехніці важливого значення набувають їх фізико-хімічні властивості, зокрема *механічні*. Якість виробів на основі полімерів здебільшого залежить від таких механічних властивостей, як *твердість, еластичність, міцність на розтягування, стиск і вигин*.

Важливими фізико-хімічними властивостями полімерів є *гігроскопічність, вологопроникність, змочуваність*. Так, наприклад, потрапляння вологи в пори матеріалу призводить до зниження провідності, що обмежує використання полімерів в умовах високої вологості.

У низці випадків погіршення якості полімерів можна виявити лише за умови тривалого впливу будь-яких зовнішніх факторів, зокрема: підвищеної температури, зміни тиску навколишньої атмосфери та її складу (наприклад, концентрації кисню або різних хімічних реагентів) тощо. Це явище називається *старінням*, і воно має обов'язково братися до уваги в процесі тривалої експлуатації полімерних елементів.

2.6 Діелектричні, напівпровідникові та провідні полімери

За електричними властивостями розрізняють такі полімери:

- діелектрики;
- напівпровідники;
- електропровідні матеріали.

Межа розділу між цими класами є дуже умовною. Вважається, що для діелектриків властиві значення провідності нижчі ніж 10^{-10} См/см. Полімери з вищою питомою електричною провідністю належать до класу

напівпровідників. Якщо значення провідності близькі до провідності металів, тобто понад 1 См/см, полімери можна назвати електропровідними.

Напівпровідникові та електропровідні полімери отримують такими основними способами:

- додавання в діелектричну полімерну матрицю провідних компонентів, наповнення;
- формування сполучених подвійних зв'язків у процесі полімеризації;
- створення полімерних комплексів із переносом заряду (КПЗ);
- високотемпературне оброблення полімерів у вакуумі – піроліз;
- іонна імплантація діелектричних полімерів.

Основними параметрами, що визначають електропровідні властивості полімерних матеріалів, є *питомий об'ємний ρ_v опір* та *питомий поверхневий ρ_s опір*, а також зворотні величини: *питома об'ємна провідність σ_v* та *поверхнева провідність σ_s* . Одиниці виміру: Ом·м та См/м відповідно.

Параметром, що показує, як і в яких межах змінюватиметься опір полімеру з температурою, є *температурний коефіцієнт опору ρ_t* або *провідності σ_t* . Значення ρ_t значною мірою залежить від ділянки вимірюваних температур. За кімнатних температур більшості полімерів ρ_t порядку 1–3%/°С, у ділянці низьких температур значення коефіцієнта може становити 20–40%/°С.

Наступною важливою характеристикою електропровідних властивостей є *рухливість носіїв заряду μ* . Величина μ у напівпровідникових полімерах зазвичай дуже низька 10^{-3} – 10^{-1} см² (В·с)⁻¹ і не може бути виміряна методом ефекту Холла. Виняток становлять, наприклад, піролізовані полімери, для яких значення рухливості може становити 1–100 см² (В·с)⁻¹, а також наповнені полімери, де величина рухливості здебільшого визначається матеріалом наповнювача. Як наповнювачі застосовують технічний вуглець (сажа), графіт, дрібнодисперсні частинки металів або їх оксидів. Органічні напівпровідники зазвичай визначаються *магнітною проникністю*, властивою для парамагнітних речовин.

2.7 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Що таке ОНМ?
2. Які існують види ОНМ?
3. Основні властивості полімерних матеріалів.
4. Що таке гібридизація атомних орбіталей у вуглецеві?
5. Алотропні форми вуглецю.

6. Особливості хімічного зв'язку в полімерах.
7. У чому полягає різниця між σ -зв'язком і π -зв'язком?
8. Класифікація полімерів за будовою.
9. Класифікація полімерів за складом.
10. Що таке надмолекулярна структура?
11. Особливості фізичних властивостей полімерів.
12. Класифікація полімерів за фізико-хімічними властивостями.
13. Класифікація полімерів за електричними властивостями.
14. Основні параметри електропровідних полімерів.

3 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА ВУГЛЕЦЮ ТА ОКРЕМИХ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ

3.1 Електронна будова атома вуглецю, азоту, кисню та кремнію

3.1.1 Поняття електронних орбіталей

Основна різниця між сучасною промисловою електронікою та «природною» електронікою (наприклад, людським мозком) полягає в тому, що основою першої є кремній, другої – вуглець. Обидва ці елементи перебувають у 4-й групі періодичної системи, і відповідно до загальноприйнятої класифікації вони можуть належати до напівпровідників. Водночас відомо близько мільйона сполук на основі вуглецю та набагато менше (десятки) – на основі кремнію. У зв'язку з цим виникає запитання: чому кремнійорганічні сполуки менш стабільні? Причина криється в структурі електронних атомних орбіталей (АО) та молекулярних орбіталей (МО) цих сполук [12, 15].

Порівняємо електронні орбіталі деяких елементів, розташованих у таблиці Менделєєва поблизу вуглецю (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Електронні орбіталі в С, N, O, Si

№	№	l	C	N	O	Si
6	3	3d				
5	3	3p				↑↑
4	3	3s				↑↓
3	2	2p	↑	↑↑↑	↑↓↑↑	↑↓↑↓↑↓
2	2	2s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	1	1s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Якщо побудувати можливість розташування електрона біля ядра для різних атомних орбіталей, то орбіталь $1s$ має один максимум, $2s$ – два максимуми, $2p$ – один максимум і близьку до нуля можливість поблизу ядра: кожна p -орбіталь вироджена $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (рис. 3.1).

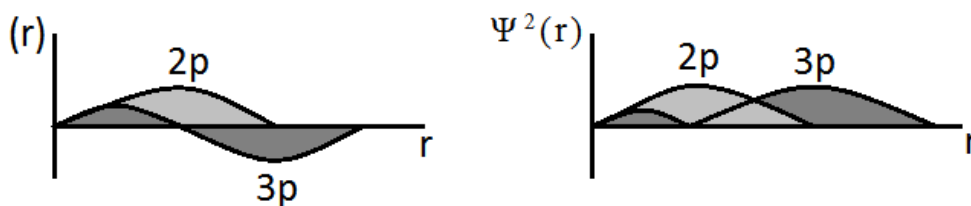


Рисунок 3.1 – Радіальні хвильові функції та щільність імовірності розташування електрона для $2p$ та $3p$ атомних орбіталей

На відміну від атомів С, N, O, в атомі кремнію останньою заповненою орбіталлю є триразово вироджена $3p$ -орбіталь, імовірність розташування електрона біля ядра для цієї орбіталі має два максимуми та один вузол.

3.1.2 Особливості молекулярних орбіталей

Зрозуміло, що здатність утворювати стійкі сполуки залежить від величини інтеграла перекриття (3.1):

$$\int \varphi_1(r)V(r)\varphi_2(r)dr, \quad (3.1)$$

де $\varphi_1(r), \varphi_2(r)$ – незбурені атомні хвильові функції, що відповідають електронам на атомах 1 і 2 відповідно;

$V(r)$ – потенціал збурення, пов'язаний з наявністю другого центру.

Зазначений потенціал знакопостійний, тоді як хвильові функції для досить складних атомних конфігурацій можуть бути знакозмінними. Зрозуміло, що в разі, коли під знаком інтеграла стоїть знакозмінна величина, значення інтеграла менше. Так само і з орбіталями з основним квантовим числом більшим ніж 2, і в цьому відношенні, як буде показано, елементи другого ряду мають переваги перед елементами з більш високих рядів.

Тепер розглянемо, як із цих атомів утворюються молекули. Розглянемо молекулу водню – тут перекриваються дві атомні орбіталі (АО), що призводить до створення двох молекулярних орбіталей (МО): нижчою за енергією є зв'язувальна орбіталь, вищою – розпушувальна орбіталь (на ній відсутні електрони). *Зв'язувальна орбіталь* ще називається *a*-зв'язком і позначається як одинарна паличка в структурних формулах.

Розглянемо молекулу He_2 , вона мала б виглядати так: заповнена зв'язувальна й антизв'язувальна орбіталі. Проте це виявляється енергетично не вигідним, оскільки сумарна енергія двох зазначених зв'язків, зайнятих чотирма електронами, вища, ніж сумарна енергія двох окремих атомів, тому молекули He_2 не існує.

Наведемо правило: стабілізація будь-якої хімічної системи визначається різницею між числом електронів на орбіталях, що зв'язують і розпушують (для H_2 це число дорівнює 2, молекула стабільна; для He_2 – 0, молекула не стабільна).

Дотепер ми описували перекриття s АО. Якщо розглянути перекриття p АО, картина постає складнішою. Можна виокремити кілька випадків: σ -перекриття $s+p$ атомних орбіталей або $p+p$ АО. В останньому випадку основні осі двох АО лежать на одній прямій x , наприклад p_x, p_x . Найбільш

цікавим є π -перекриття, це відбувається, коли основні осі двох p АО, наприклад, p_y , p_y АО паралельні, у цьому разі відбувається делокалізація електронів у двох площинах. Такі делокалізовані електрони називаються l -електронами та, як побачимо далі, вони відіграють визначальну роль в електронних властивостях органічних матеріалів.

3.1.3 Валентності атома C в різних сполуках (алкани, алкени, алкіни)

В основному стані атом C двовалентний – може утворювати ковалентний зв'язок з двома атомами H , проте CH_2 є нестабільним з'єднанням, стабільнішим виявляється метан – CH_4 . У чому тут річ?

Наявність потенціалу збурення в процесі утворення хімічних зв'язків (від сусідніх атомів) призводить до гібридизації $2s$ та $2p$ атомних орбіталей. Гібридизацію АО також можна пояснити відштовхуванням електронних пар валентної оболонки (ця властивість C орбіталей виявляється тільки в з'єднаннях з іншими елементами). Послаблення відштовхування між електронними парами валентної оболонки досягається максимально можливим віддаленням цих пар одна від одної (дві пари електронів у атомі розташовуються під кутом 180° між парами, три пари – під кутом 120° і т. д.). Гібридизація $2s$ і всіх трьох $2p$ АО призводить до утворення чотирьох гібридних орбіталей з однаковою енергією – кожна з них позначається $2sp^3$ (2 позначає основне квантове число, а sp^3 вказує на те, що орбіталь складається на $1/4$ із s -орбіталі і $3/4$ – з p -орбіталі). Це приводить до чотирьох еквівалентних орбіталей з кутами $109,5^\circ$ між ними. Така гібридизація забезпечує мінімальне відштовхування між чотирма зв'язувальними парами електронів у метані, тому можна сказати, що гібридизація – це спосіб, за допомогою якого молекула приймає геометрію, зумовлену відштовхуванням електронних пар валентної оболонки. Клас з'єднань, у яких C в $2sp^3$ має гібридизований стан, називається «алкани» (C_nH_{2n+2}). До них належать метан, пропан, поліетилен, а також алмаз.

Існує ще один збурений стан вуглецю, пов'язаний з sp^2 -гібридизацією. Гібридизація в цьому разі відбувається між $2s$ і двома з трьох $2p$ АО, виходить три sp^2 гібридизовані орбіталі, розташованих в одній площині під кутом 120° та одна перпендикулярна до них негібридизована $2p$ -орбіталь. Таким станом атома C пояснюється існування класу сполук – алкени (C_nH_{2n}), до яких належать етилен, поліацетилен тощо. Розглянемо молекулу етилену C_2H_4 . Чотири sp^2 -орбіталі (по дві від кожного атома C) утворюють σ -зв'язки з атомами H (рис. 3.2). Дві такі самі орбіталі (по одній від кожного C)

утворюють σ -зв'язок між атомами C , а дві $2p$ АО утворюють π -зв'язок між атомами C . Поєднання σ - і π -зв'язків між атомами C називається подвійним зв'язком.

Нарешті, розглянемо останній збудений стан атома вуглецю – sp -гібризоване. У цьому разі s -орбіталь гібридується з однією $2p$ -орбіталлю і залишаються дві заповнені $2p$ -орбіталі. Дві sp -орбіталі розташовані під кутом 180° , дві p -орбіталі перпендикулярні їм і одна одній. У такій гібридизації C є в з'єднанні ацетилен – C_2H_2 і низки інших сполук, так званих алкінів (C_nH_{2n-2}). В ацетилені два атоми водню приєднуються до двох sp -орбіталей, між атомами C утворюється один σ -зв'язок і два π -зв'язки (потрійний зв'язок), до того ж два π -зв'язки утворюють циліндричну хмару π -електронів поблизу двох атомів C (рис. 3.3).

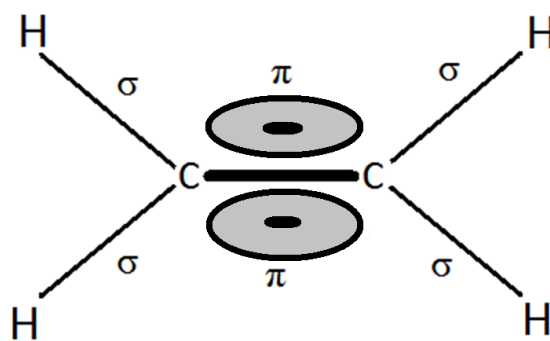


Рисунок 3.2 – Молекула етилену

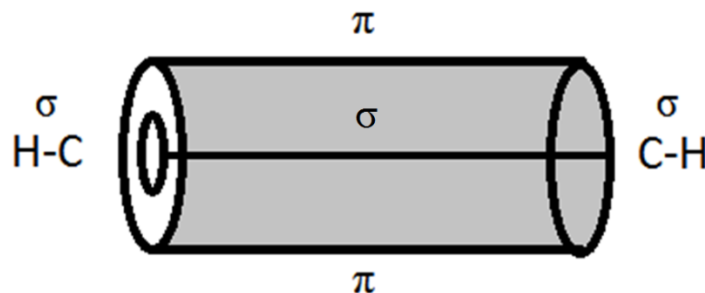


Рисунок 3.3 – Молекула ацетилену

Отже, основною особливістю атома C (також як O і N) є здатність до гібридизації та утворення сполук з подвійними й потрійними зв'язками, у яких присутній π -зв'язок.

Наслідком цього є величезна кількість сполук на основі C , зокрема і таких складних, як ензими та інші біоактивні сполуки. На відміну від органіки, кремній не утворює стійких сполук із подвійними та потрійними зв'язками (немає π -зв'язків), оскільки перекриття $3p$ і $3p$ АО виявляється досить слабким, кількість сполук на основі кремнію можна перелічити на пальцях (рис. 3.4).

Зазначимо, що в органічних сполуках подвійні та потрійні зв'язки можуть легко перемішуватися, трансформуватися, що забезпечує відому гнучкість, чутливість органічних і біомолекул до зовнішніх впливів, на відміну від досить стабільних неорганічних сполук. Ці особливості, мабуть, і визначають ще одну важливу різницю між молекулярною електронікою та електронікою неорганічних речовин.

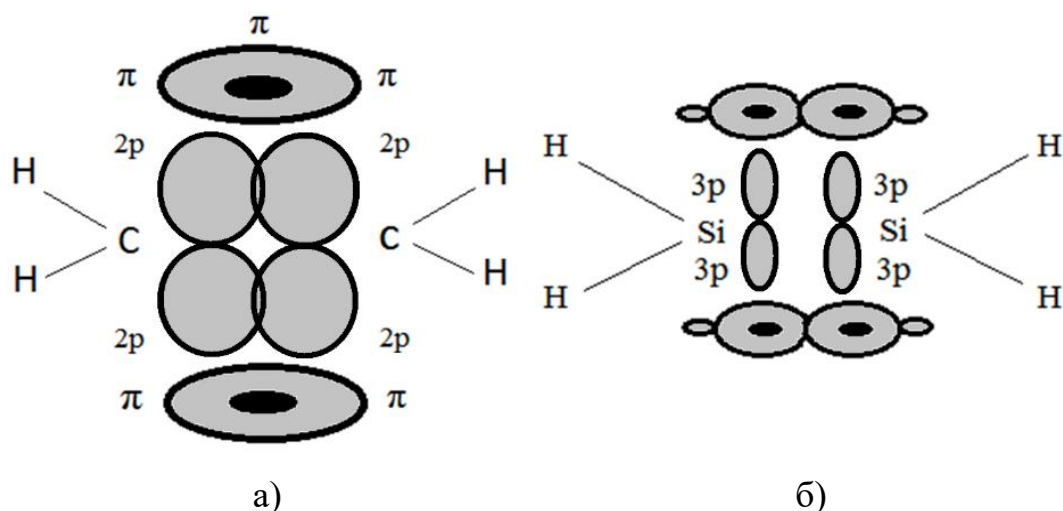


Рисунок 3.4 – Приклад утворення МО

з двох 2p АО вуглецю і МО з двох 3p АО кремнію:

а – C₂H₄ – етилен (стабільна сполука); б – Si₂H₄ – нестабільна сполука

3.2 Ароматичні вуглеводні з делокалізованою системою π-електронів

3.2.1 Будова молекулярних орбіталей бензолу

Результати рентгеноструктурного та спектрального аналізу показали, що всі довжини зв'язків між атомами С у бензолі рівні й становлять 1,39 Å, (в інших сполуках довжини подвійного та одинарного зв'язку відрізняються: C=C – 1,34 Å, C–C – 1,54 Å); радіус молекули – 1,4 Å. Кути між атомами С або групами С–Н становлять 120°. Атомні орбіталі С у бензолі sp³ гібридизовані, тобто на кожну пару атомів припадає один π-зв'язок. Електрони від трьох таких зв'язків делокалізовані, щільність π-електронів рівномірно розподілена по двох кільцях (верхньому й нижньому). Зазначимо, що саме делокалізація π-електронів (або великий інтеграл перекриття) призводить до зниження енергії молекули та її стабілізації.

Схема молекулярних орбіталей бензолу (рис. 3.5) містить три зв'язувальні π-орбіталі (основних рівнів) і три розпушувальні орбіталі (збурених рівнів). Зв'язувальні орбіталі за принципом Паулі заповнені електронами з протилежними спінами. Зазор між ними дорівнює ширині забороненої зони та становить 6 еВ.

Якщо до молекули бензолу приєднувати далі бензольні кільця, отримаємо ряд поліциклічних ароматичних вуглеводнів (від нафталіну до коронену, графіту й фулеренів). Водночас ширина забороненої зони в цьому ряді буде безперервно зменшуватися.

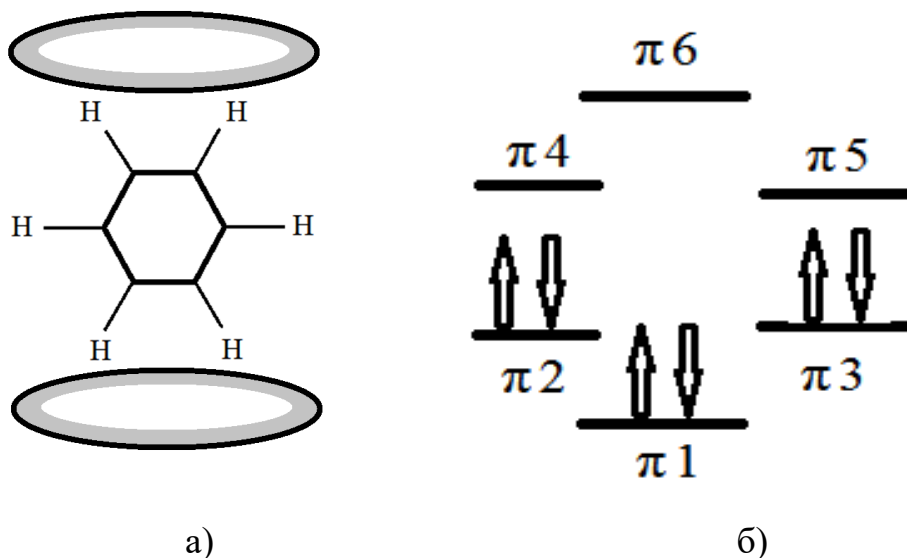


Рисунок 3.5 – Молекулярні орбіталі бензолу:
а – просторова будова; б – енергетична структура

3.2.2 Ароматичні вуглеводні із симетрією D_{2h} – поліацени

До ароматичних вуглеводнів із D_{2h} -симетрією належать сполуки, що мають три взаємно перпендикулярні площини симетрії, що перетинаються по трьох взаємно перпендикулярних осях. Залежно від кількості сполучених кілець, що лінійно приєднані один до одного, обернено змінюється ширина забороненої зони матеріалу. Найпростішими з них є такі сполуки:

- бензол C_6H_6 ($E_g = 6$ еВ);
- нафталін $C_{10}H_8$ ($E_g = 5$ еВ);
- антрацен $C_{14}H_{10}$ ($E_g = 3,9$ еВ);
- тетрацен $C_{18}H_{12}$ ($E_g = 2,8$ еВ);
- пентацен $C_{22}H_{14}$ ($E_g = 2,2$ еВ).

Спрощені схеми деяких сполук зображені на рис. 3.6.

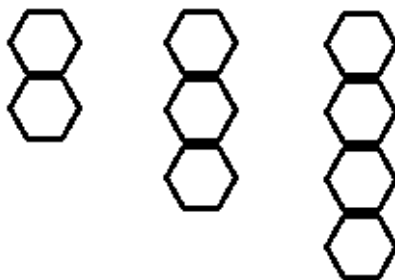


Рисунок 3.6 – Структурні формули поліаценів

3.2.3 Ароматичні вуглеводні з іншою молекулярною симетрією

Коронен $C_{24}H_{12}$ має $E_g = 1,0$ еВ (напівпровідник, використовується у фотоелементах), фулерен C_{60} (рис. 3.7) має $E_g = 1,5$ еВ (напівпровідник), графіт $E_g = 0$ еВ уздовж упорядкованих двовимірних шарів (фактично провідник).

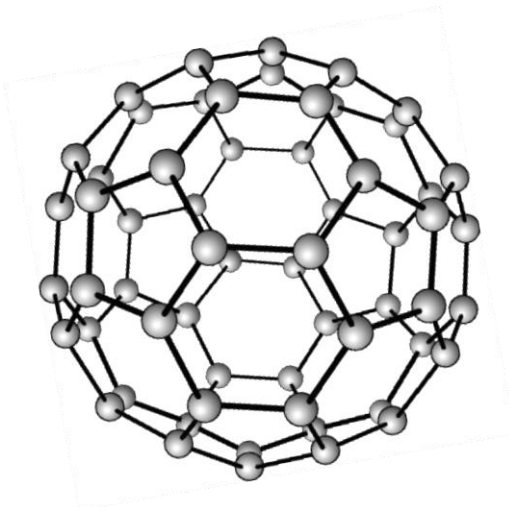


Рисунок 3.7 – Фулерен C_{60}

Докладніше зупинимося на властивостях графіту, який можна вважати граничним представником усього ряду ароматичних сполук. Атоми вуглецю розташовані шарами, кожен з яких має гексагональну структуру (рис. 3.8).

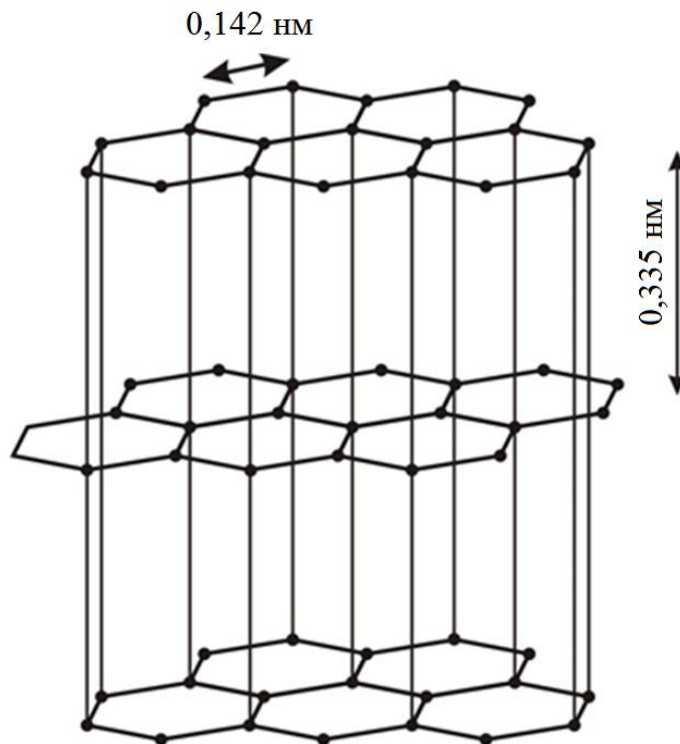


Рисунок 3.8 – Ідеальна кристалічна структура графіту

У кожному шарі відстань між атомами однакова й дорівнює 1,42 Å, відстань між шарами становить 3,35 Å, тобто взаємодія між шарами значно менша, ніж у площині шарів (відповідні інтеграли перекриття 0,39 та 3,16 eV). Анізотропія провідності дуже велика: $2 \cdot 10^4 - 8 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$ вздовж і поперек шарів. Рухливість носіїв уздовж шарів є дуже високою $\sim 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а концентрація носіїв відносно мала 10^{19} см^{-3} .

Отже, графіт є типовим напівметалом (рис. 3.7). У процесі додавання акцепторів або донорів між шарами отримуємо інтеркальований графіт, провідність уздовж шарів зростає більше ніж на порядок (водночас на два порядки підвищується концентрація носіїв, але в кілька разів зменшується рухливість).

3.3 Фізичні експерименти, що підтверджують наявність делокалізованої системи електронів у ароматичних сполуках

Найпоширенішим критерієм ароматичності є виникнення кільцевого струму в процесі застосування зовнішнього магнітного поля. У молекулі бензолу (внаслідок делокалізації електронів у вигляді кільця над площиною молекули та під нею) у зовнішньому магнітному полі H_0 збуджується кільцевий струм, електрони починають рухатися замкненим колом (рис. 3.9).

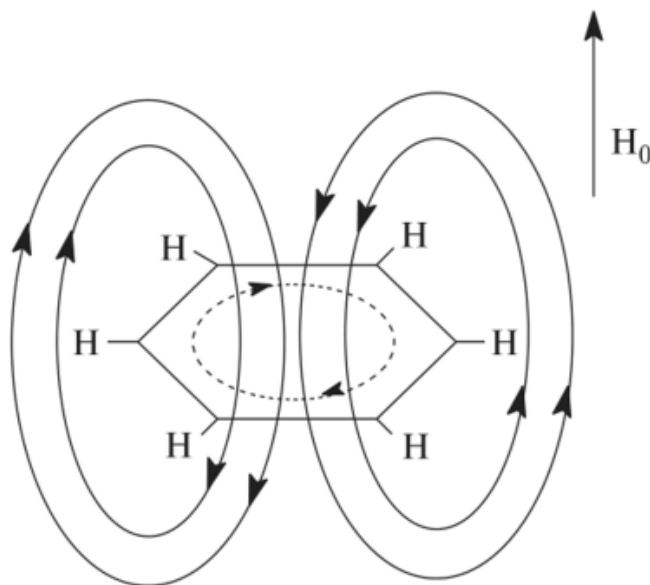


Рисунок 3.9 – Ядерний магнітний резонанс на бензолі

Цей струм зі свого боку збудує аксіальне магнітне поле. Унаслідок цього атоми Н перебувають у сильнішому полі та вступають в ядерний магнітний резонанс (ЯМР) за умови меншого зовнішнього поля, що призводить до зсуву відповідної лінії ЯМР.

Величина зсуву δ пов'язана з наявністю кільцевого струму радіуса R (3.2):

$$\delta = -\frac{\chi_1}{3R^3}, \quad (3.2)$$

де χ_1 – магнітна сприйнятливість у напрямку, перпендикулярному доданому магнітному полю.

Це зрушення для бензолу дорівнює 1,46 м.д. (мільйонні частки від робочої частоти спектрометра) і відповідає теорії, якщо $R = 1,6 \text{ \AA}$ (що дорівнює радіусу молекули бензолу).

З іншого боку, сама молярна магнітна сприйнятливість, пов'язана з кільцевим струмом, для бензолу в перпендикулярному магнітному полі дорівнює:

$$\chi_1 = -6 \frac{Ne^2}{4mc^2} R^2, \quad (3.3)$$

де N – число Авогадро.

Цей внесок у магнітну сприйнятливість завжди негативний, оскільки індукований магнітний потік протилежний напрямку прикладеного магнітного поля. Магнітну сприйнятливість можна вимірювати не тільки в молекулах, що містять водень, а й у повністю вуглецевих сполуках. Існує чотири алотропних (з однаковим атомним складом) сполуки вуглецю: алмаз, графіт, фулерени – C_{60} і вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (рис. 3.10).

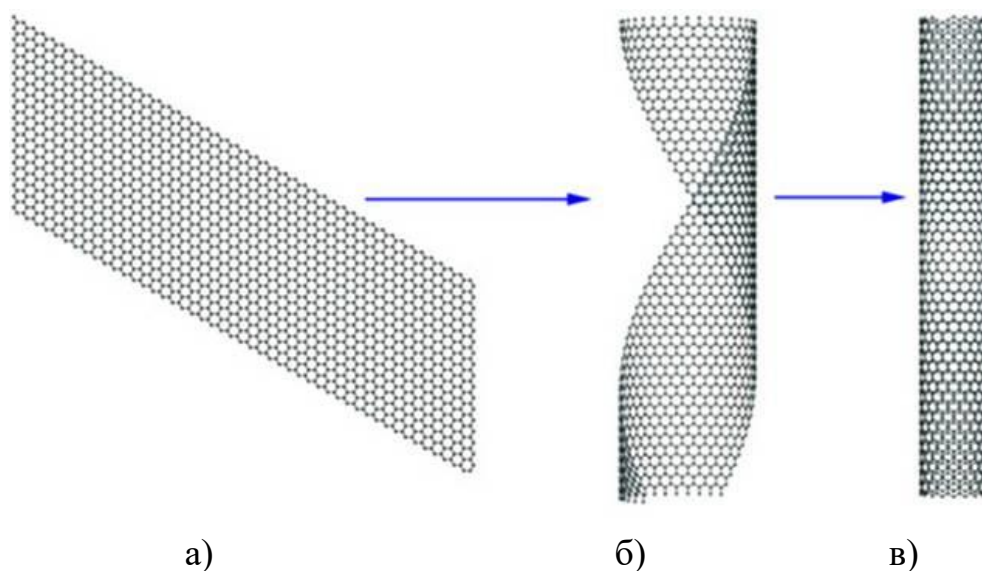


Рисунок 3.10 – Процес утворення одностінної нанотрубки:
а – графен; б – згортання пластини графену; в – нанотрубка

На рис. 3.11 зображена температурна залежність магнітних сприйнятливостей алотропних сполук вуглецю (алмазу, графіту та нанотрубок).

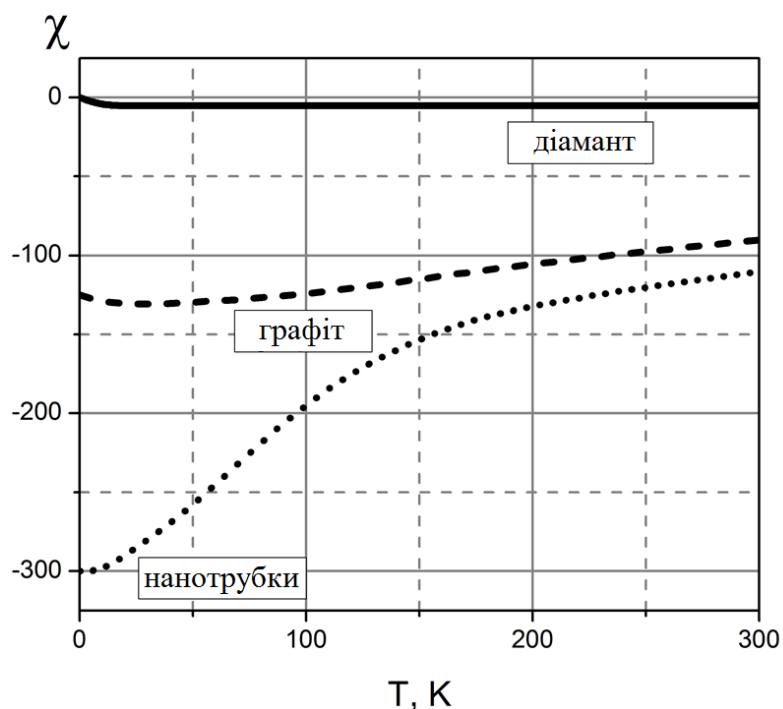


Рисунок 3.11 – Температурна залежність магнітних сприйнятливостей алмазу, графіту та нанотрубок [16]

Використовуючи значення χ_1 за низької температури, можна розрахувати радіуси обертання електронів: алмаз – $0,8 \text{ \AA}$; графіт – $7,8 \text{ \AA}$; нанотрубки – 100 \AA . Несподіваним виявляється той факт, що обчислений радіус для C_{60} є дуже малим, порядку атомного: у цьому разі розмір самої молекули C_{60} – порядку 7 \AA . Пояснення цього явища пов'язане з тим, що у фулеренах під дією магнітного поля виявляються як діамагнітні, так і парамагнітні кільцеві струми, що гасять один одного. На рис. 3.12 продемонстровані як парамагнітні (у шестикутниках), так і діамагнітні (у п'ятикутниках) кільцеві струми та їх відносні величини за умови, коли магнітне поле перпендикулярне площині п'ятикутника.

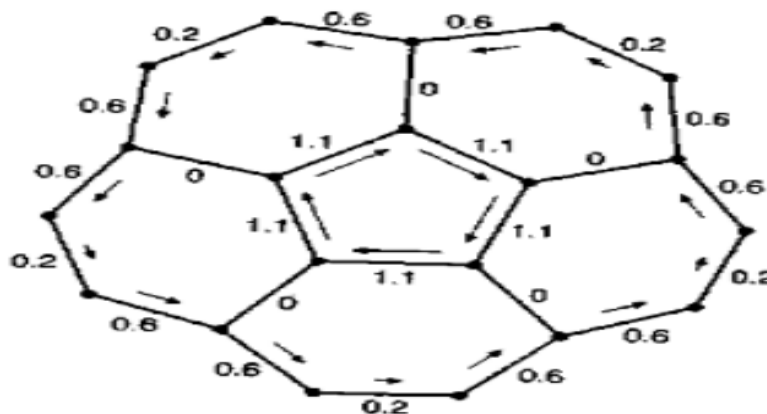


Рисунок 3.12 – Кільцеві струми в C_{60}

Великі величини радіусів кільцевих струмів отримані в нанотрубках, у цьому разі зафіксовано сильну анізотропію магнітної сприйнятливості $\chi_{\parallel} \gg \chi_{\perp}$. Це означає, що кільцеві струми течуть у площині, перпендикулярній осі трубки, та їх радіус дорівнює радіусу трубки.

3.4 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Атомні орбіталі в елементах C, N, O, Si.
2. Молекулярні орбіталі.
3. Зв'язувальна орбіталь (α -зв'язок).
4. Чому не існує молекули He_2 ?
5. Особливості перекриття p -орбіталей (σ - та π -перекриття).
6. π -перекриття та делокалізація електронів.
7. Гібридизація атомних орбіталей (АО) у вуглецю (C).
8. Ароматичні вуглеводні. Бензол.
9. Ароматичні вуглеводні з D_{2h} -симетрією та ширина забороненої зони в них.
10. Ароматичні вуглеводні з іншою молекулярною симетрією. Коронен, фулерен, графіт.
11. Фізичні експерименти, що підтверджують наявність делокалізованих електронів.

4 МОЛЕКУЛЯРНІ ПРОВІДНИКИ ТА НАПІВПРОВІДНИКИ. КОМПЛЕКСИ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ

4.1 Молекули з внутрішнім переносом заряду

Для молекулярної електроніки потрібні матеріали з досить високою провідністю. Як відомо з теорії твердого тіла, металеві властивості можуть мати речовини з певною зонною структурою, а саме з частково заповненою верхньою дозволеною зоною (зоною провідності). Тобто для отримання хорошої провідності необхідно мати додаткові носії заряду в дозволених зонах. Транспортування зарядів у молекулярних матеріалах має деякі особливості [17].

Для прикладу розглянемо молекулярні орбіталі ароматичних сполук за участю азоту, зокрема піридин C_5H_5N та пірол C_4H_5N (рис. 4.1)

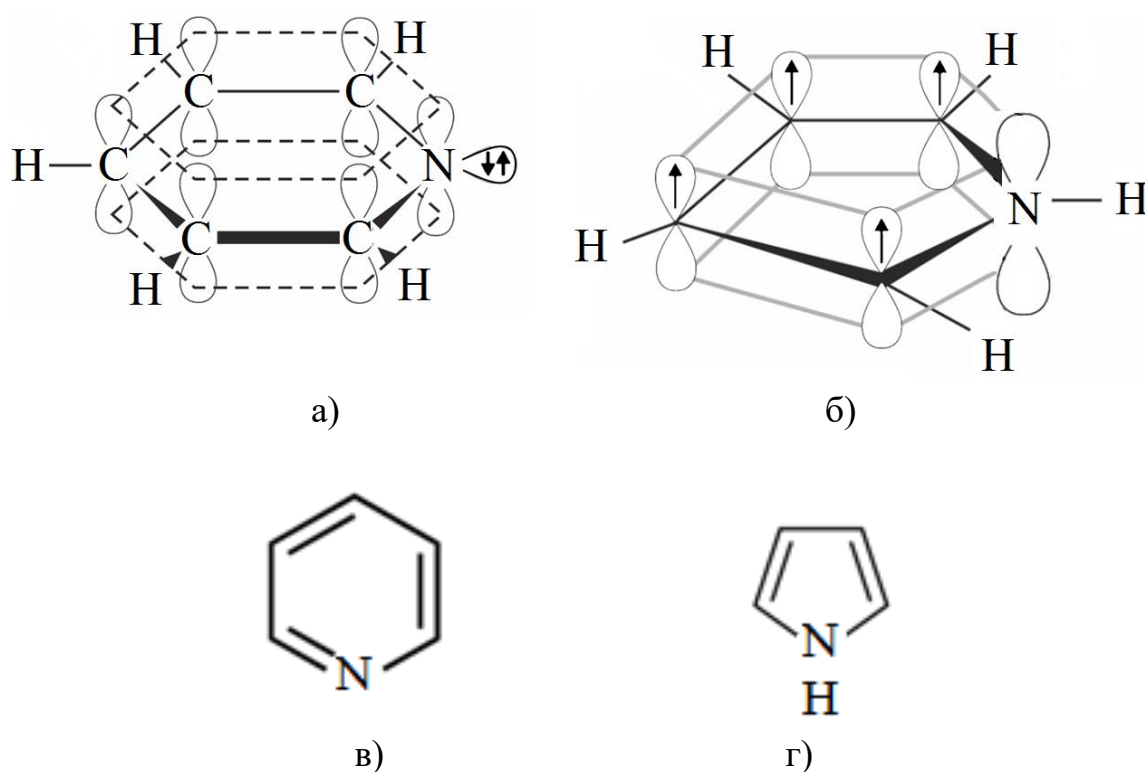


Рисунок 4.1 – Молекулярні орбіталі (а, б) та структурні формули (в, г) ароматичних сполук піридину та піролу відповідно

У молекулі піридину вільні електронні пари атома азоту не використовуються для доповнення ароматичного кільця бензолу, оскільки їх орбіталі лежать у площині молекули й перпендикулярні до орбіталей π -електронів. Ці електрони вважаються локалізованими. Але можлива інша ситуація. У молекулі піролу електронна пара азоту лежить у площині,

перпендикулярній площині молекули, та бере участь у π -електронній системі. У цьому разі азот є донором електронів у електронне кільце молекул бензолу.

Розглянемо донорні (NH_2) та акцепторні (NO_2) замісники до молекули бензолу. У молекулі аніліну електрони додаються у π -електронну систему бензолу з групи NH_2 , у нітробензолі – електрони з π -електронної системи бензолу відтягуються до групи NO_2 (рис. 4.2).

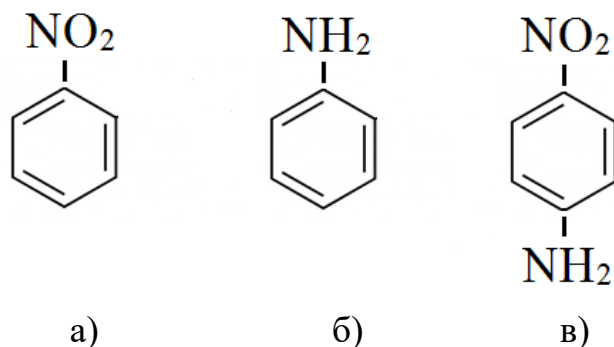


Рисунок 4.2 – Структурні схеми нітробензолу (а), аніліну (б) та нітроаніліну (в)

Нітроанілін є найпростішою донорно-акцепторною (ДА) молекулою, у якій електрони від донорного замісника подаються до акцепторного замісника. Молекули з перенесенням заряду мають велику здатність до поляризації, значну нелінійну оптичну сприйнятливості і використовуються в оптичних пристроях. Донорно-акцепторна молекула була застосована також під час створення першого молекулярного випрямляча.

4.2 Міжмолекулярний перенос заряду

Більшість органічних матеріалів не має вільних (не доданих до зв'язків) носіїв заряду, і тому є ізоляторами. Однак можна розглянути ситуацію, коли органічна речовина утворена комбінацією двох типів молекул, одна з яких є електронним донором (легко окислюється), інша – акцептором (легко відновлюється). За умови наближення цих молекул одна до одної електрон переноситься з донорної молекули на акцепторну, залишаючи позитивно заряджений катіон. Акцепторна молекула набуває електрон і стає аніоном $A + D = A^- + D^+$. Ці додаткові заряди вже не беруть участі в молекулярних зв'язках і можуть рухатись як електрони в металі, у цьому разі заселяються порожні орбіталі (дозволені зони) та частково звільняються заповнені орбіталі. Донорні та акцепторні молекули утримуються разом силами електростатичного тяжіння. Речовини, утворені з таких комплексів, називають комплексами з перенесенням заряду, або КПЗ (рис. 4.3).

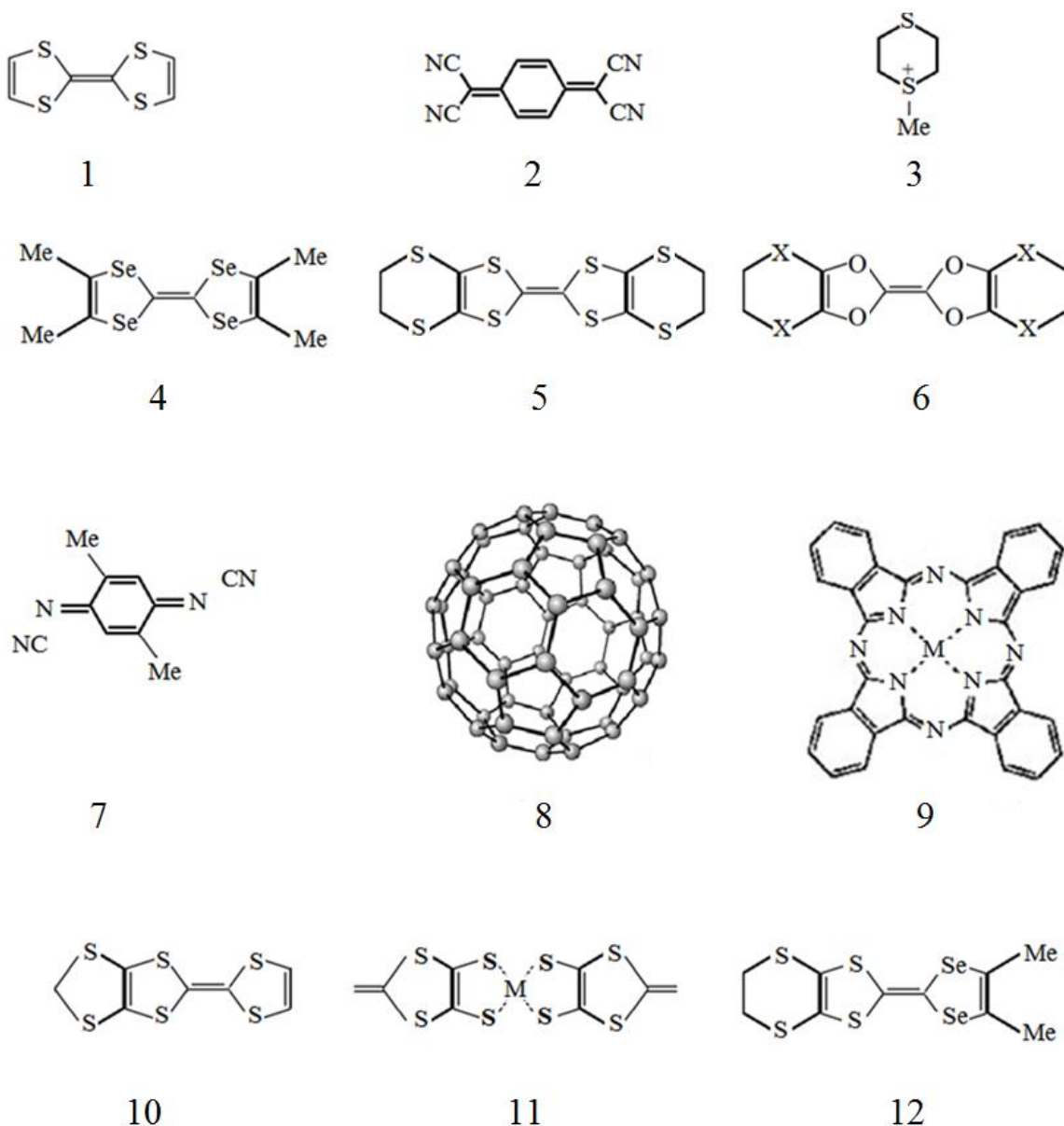


Рисунок 4.3 – Різні донорні (1 – TTF; 3 – MDT; 4 – TMTSF; 5 – BEDT-TTF; 6 – BEDO-TTF; 9 – M(Pc); 10 – MDT-TTF; 12 – DMET) та акцепторні молекули (2 – TCNQ; 7 – DM-DCNQ; 8 – C60; 11 – M(dmit)₂), що містяться в КПЗ

Найбільш вивченим КПЗ є система з перенесенням заряду – тетрагіафульвален (TTF) та акцептор електронів тетраціанхінодиметан (TCNQ). На основі цієї системи вивчено кілька сотень ДА комплексів.

Для молекулярних провідників важливу роль відіграє форма молекул та їх взаємна упаковка. Типово донорні та акцепторні молекули мають форму, близьку до планарної: це полегшує їх кристалізацію у вигляді впорядкованих стовпців.

На рис. 4.4 зображені схеми різних упаковок КПЗ: 1, 2 – упаковка, що чергується; 3, 4 – упаковка окремими стовпцями; 5 – димерна упаковка;

6, 7 – упаковка з неорганічними протиіонами. Уздовж стовпців існує помітне перекриття молекулярних орбіталей, що забезпечує делокалізацію додаткових носіїв заряду в цьому напрямку.

У системі TTF-TCNQ носії локалізовані по стовпчиках TCNQ. Ступінь перенесення заряду в різних системах неоднаковий і відрізняється від 100 %. Так, у системі TTF-TCNQ вона дорівнює 60 %, тобто на кожні 100 молекул у стовпчику TCNQ припадає 60 делокалізованих електронів.

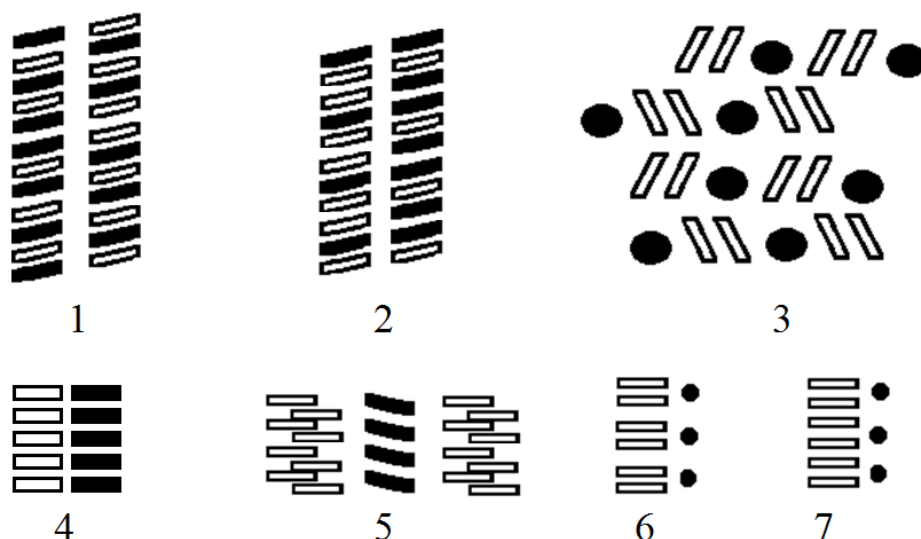


Рисунок 4.4 – Різновиди упаковок молекул у кристалах КПЗ (чорний – донор, білий – акцептор)

Температурний хід провідностей цієї системи та деяких інших подано на рис. 4.5. Видно, що за високих температур комплекс TTF-TCNQ поводить себе як органічний метал. За умови 300 К провідність становить 500 Ом·см, а в разі зменшення температури до 54 К провідність зростає в 15 разів.

Нижче від 54 К відбувається структурний перехід (перехід Паєрлса), і матеріал стає напівпровідником. Такий перехід докладно описаний у розділі про провідні полімери, він свідчить про одновимірність системи. Металеву поведінку в ширшій ділянці температур виявляють КПЗ із двовимірною організацією. До них належать сполуки 1, 2, 6 на рис. 4.5 [18]. У деяких із них за низької температури виявлено надпровідність (рис. 4.6).

Тривимірна кристалічна структура виявлена у КПЗ – K_3C_{60} . Його структура та температурна залежність опору зображені на рис. 4.6.

Кристалічна структура K_3C_{60} – гранецентровані кубічні ґратки, світлі та темні сфери позначають іони K^+ у тетраедричному та октаедричному положенні відповідно. У цьому КПЗ також виявлена надпровідність за умови $T_C = 18$ К.

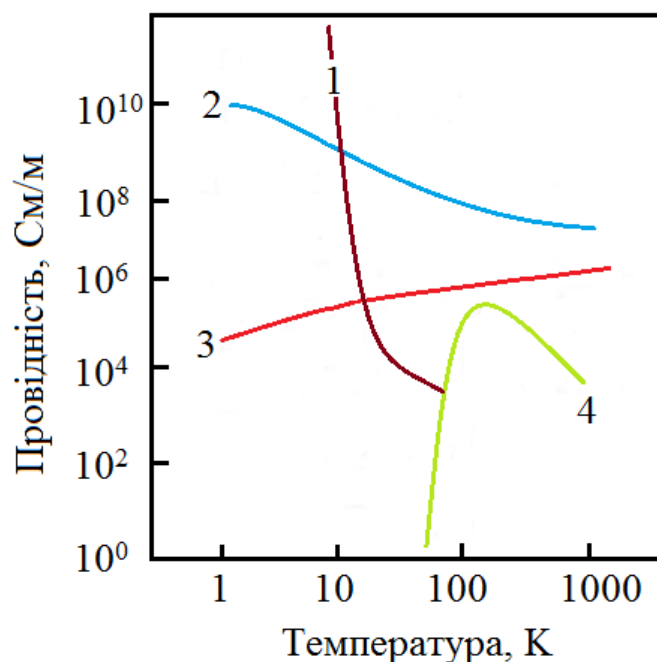


Рисунок 4.5 – Залежності провідності різних провідних КПЗ від температури
 1 – $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$; 2 – Cu; 3 – легований поліацетилен; 4 – TTF-TCNQ

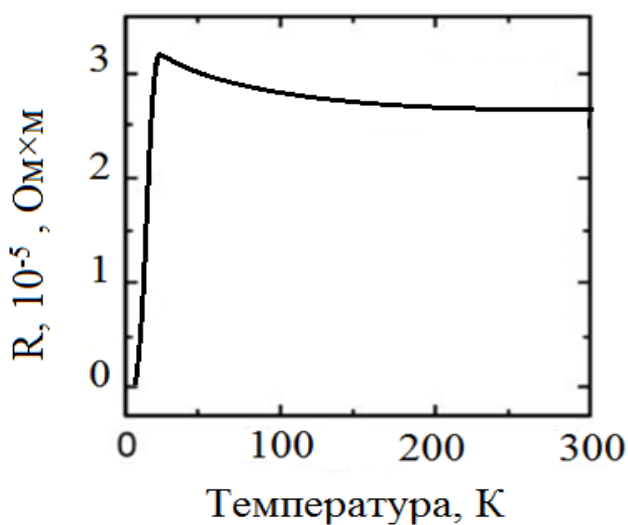
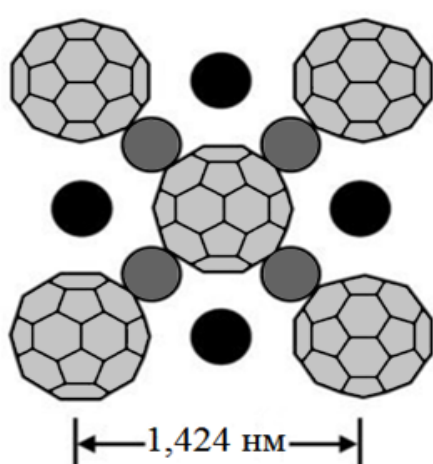


Рисунок 4.6 – Структура молекули K_3C_{60}
 та залежність опору плівки цього матеріалу завтовшки 160 нм від температури

4.3 Надпровідність у молекулярних матеріалах

Як було видно з попереднього підрозділу, багато КПЗ виявляються металами й навіть надпровідниками за низьких температур. Однак для того, щоб матеріал був надпровідником, одних металевих властивостей недостатньо.

Нагадаємо, що відповідно до наявних уявлень надпровідність зумовлена наявністю зарядженого бозе-конденсату. Як відомо, у разі бозе-частинок

у тому самому стані може перебувати будь-яка кількість частинок, так що за досить низьких температур відбувається бозе-конденсація в найнижчий за енергією стан. Водночас уся система описується єдиною хвильовою функцією, а перехід в інший стан пов'язаний з витратами енергії. Відповідно, розсіювання виявляється неможливим, і стан із відмінним від нуля струмом існує макроскопічно тривалий час (*persistent current*). Однак електрони не є бозонами, і для формування бозе-частинок їх потрібно «спарити» (оскільки пара ферміонів описується статистикою Бозе). Мікроскопічна теорія Бардіна – Купера – Шріффера (БКШ) виникла з відкриттям «феномена Купера» – взаємодії двох електронів між собою за допомогою поляризації ґратки. Подібним чином кулька на батуті створює ямку, у яку охоче падає інша кулька. Мовою вторинного квантування така деформація описується як набір віртуальних фононів, відповідно, взаємодія – як обмін віртуальним фононом, у яку охоче падає інша кулька. Мовою вторинного квантування така деформація описується як набір віртуальних фононів, а взаємодія, відповідно, – як обмін віртуальним фононом.

Поштовхом і стимулом до пошуку надпровідних органічних матеріалів 1964 р. було висловлене припущення У. Літтла про можливість високотемпературної надпровідності в органічному матеріалі.

У моделі Літтла розглядалася модельна лінійна макромолекула з особливою структурою (провідний полімер у центрі з приєднаними сильно поляризованими бічними групами) (рис. 4.7). Така молекула загалом має містити ті самі основні елементи, що і в провідному металі.

Необхідне середовище, де електрони пересувалися б так само вільно, як у періодичній ґратці, а також особливі взаємодії електронів з молекулою, що забезпечують утворення пар електронів. Ця молекула може містити основний ланцюг атомів, з'єднаних сполученими зв'язками, до якого приєднані поляризовані бічні радикали.

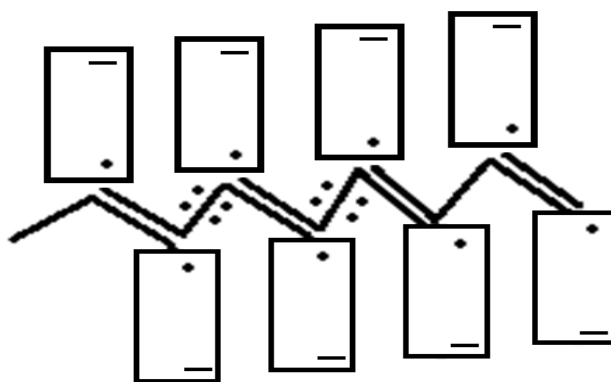


Рисунок 4.7 – Структура ймовірної надпровідної молекули

Відомо, що електрони вздовж ланцюга сполучених подвійних зв'язків рухаються так само вільно, як у металі. Молекули в бічних ланцюгах (типу діетилціанонідів) легко поляризуються, електрони можуть вільно переміщуватися з одного краю молекул на інший. Коли електрон проходить повз кожний бічний ланцюжок, створюване ним поле поляризує електронну оболонку бічних радикалів та індукує позитивний заряд на кінці радикала, найближчому до ланцюга. Ця поляризація дещо відстає від швидкості руху електрона, тому за умови проходження другого електрона вона зберігається. Другий електрон притягується до ділянок позитивного заряду та притягується опосередковано до першого електрона, тобто в процесі руху електронів уздовж цієї молекули можуть утворюватися пари. Спарювання відбувається завдяки змішуванню електронів у бічних радикалах.

Нагадаємо, що відповідно до теорій БКШ температура надпровідного переходу оцінюється як

$$kT_c = 1,13h\omega \exp\left(-\frac{1}{N_0V}\right),$$

де h – стала Планка;

ω – фононна частота;

N_0 – щільність станів на рівні Фермі;

V – потенціал, відповідальний за спарювання.

Тоді як N_0 і V у разі молекули мають приблизно ті самі значення, що і в металі (тобто порядку атомної концентрації та атомної енергії відповідно), за умови механізму Літтла фононну частоту $h\omega$ необхідно замінити набагато більшими енергіями електронних збурень у бічних ланцюгах. Фізична причина, зрештою, полягає в тому, що легші електрони, які зумовлюють поляризацію бічних ланцюгів, рухаються значно швидше, ніж атоми ґраток у разі фононного механізму.

Відповідно, оцінки T_c для механізму Літтла дають 300–2000 К. Отже, надпровідність за високих температур можлива в таких системах, де взаємодія, що притягує, між електронами забезпечується не фононами, а електронними збуреннями.

Зрозуміло, у цій гіпотетичній моделі не взято до уваги низку факторів, здатних змінити основний висновок про можливість надпровідності в органічному полімері. До них насамперед належать різного роду нестабільності, наприклад, нестабільність Паєрлса, пов'язана з неможливістю існування металеві провідності та надпровідності в одновимірному ланцюзі. Крім того, зазначена модель належить до внутрішньомолекулярного процесу, проте для практичного

здійснення надпровідності необхідно, щоб надпровідний стан був властивий і для міжмолекулярних процесів. Отже, основні положення моделі Літтла не є безперечними. Цінність ідеї Літтла полягає в стимулюванні теоретичних та експериментальних робіт для систем з обмеженою розмірністю.

Унаслідок цих пошуків синтезовано значну кількість органічних провідників та надпровідників. Перелічимо деякі надпровідники: надпровідний полімер $(SN)_n$, $T_c = 1$ К (квазіодновимірний надпровідник), двовимірні органічні надпровідники типу $(TMTSF)_2PF_6$ з T_c порядку 12 К. Нарешті, останнє досягнення пов'язане з недавнім відкриттям надпровідності в тривимірній ґратці фулеренів: суто органічна речовина з температурою переходу 18 К в K_3C_{60} та 45 К в $Rb_xTl_yC_{60}$. Можна помітити, що T_c зростають зі збільшенням розмірності. Для низькорозмірних надпровідників часто необхідно прикласти тиск для збільшення T_c .

Окремо важливо зупинитися на механізмі надпровідності у фулеренах. Було показано, що температура T_c по-різному легованих C_{60} корелює з ґратковим параметром гранецентрованої кубічної ґратки. У цьому разі T_c зменшується зі скороченням відстані між C_{60} , яке змінюється за допомогою зміни складу або застосування високого тиску (рис. 4.8). Ця залежність визначається перекриттям між C_{60} або щільністю станів на рівні Фермі- N_0 .

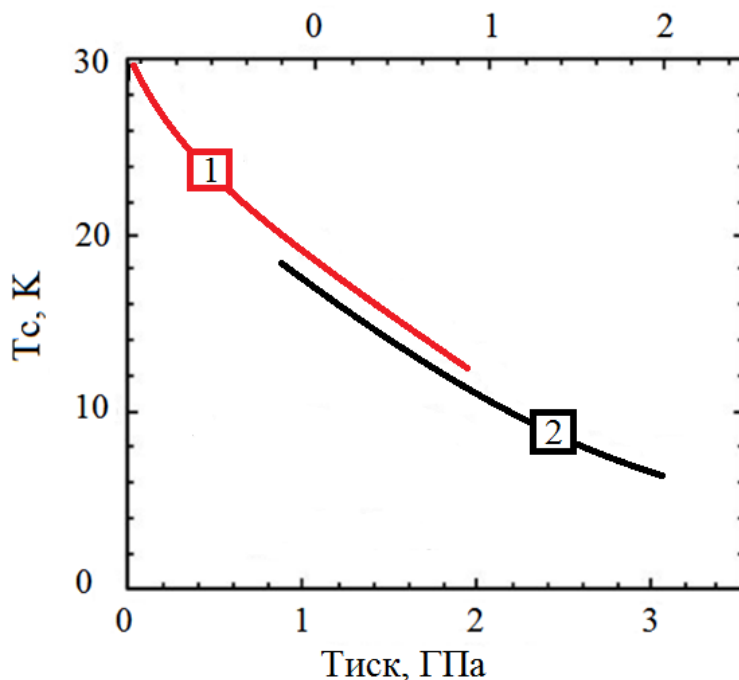


Рисунок 4.8 – Залежність T_c від тиску для легованих фулеренів

Цікаво розглянути також нещодавно відкритий надпровідник – диборид магнію ($T_c = 40$ К). Його структура зображена на рис. 4.9. Атоми бору (маленькі

сфери) упаковані в площини, подібні до графітових, у цьому разі атоми магнію (великі сфери) розташовуються в центрі осередків, сформованих бором.

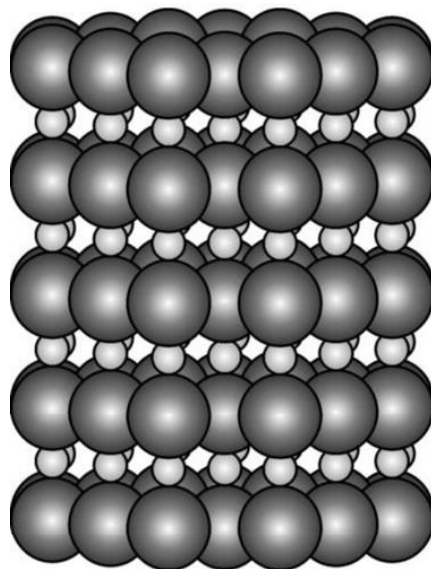


Рисунок 4.9 – Структура MgB ($T_c = 40$ К)

Можна розглядати це з'єднання як сіль із перенесенням заряду. Бор відрізняється від вуглецю лише тим, що на зовнішній оболонці має один p -електрон замість двох, тобто він також здатний утворювати молекулярні орбіталі з делокалізованими π -електронами. Атоми Mg віддають два зовнішні валентні електрони в шари сильно ковалентно зв'язаних атомів бору, утворюючи квазіметалічний бор. Висока температура надпровідного переходу пов'язана з високими частотами фононів для легких атомів бору.

4.4 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Внутрішньомолекулярний перенос заряду. Піридин та пірол.
2. Донорні та акцепторні замісники в молекулі бензолу.
3. Міжмолекулярний перенос заряду. Комплекси з переносом заряду (КПЗ).
4. Температурні залежності провідності КПЗ.
5. Молекулярні надпровідники.
6. Які особливості механізму надпровідності у фулеренах?
7. Чому T_c зменшується зі скороченням відстані між молекулами C_{60} ?

5 ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ВИСОКОЮ ПРОВІДНІСТЮ. МЕХАНІЗМИ ПРОВІДНОСТІ

5.1 Полімери з одинарними зв'язками

Полімери – лінійний одновимірний ланцюжок малих молекул, пов'язаних ковалентними зв'язками. Відповідні енергетичні рівні молекул розщеплюються, утворюючи широкі зони. Їх ширина визначається інтегралом перекриття та становить кілька електронвольт. У тривимірній речовині, що містить полімерні ланцюги, існує міжланцюгова взаємодія, але вона виявляється набагато слабшою за внутрішню, тому такі речовини можна розглядати як сильно анізотропні квазіодновимірні структури.

Поліетилен $(\text{CH}_2)_n$ – *несполучений полімер*, що містить лише прості сигма-зв'язки (всі атомні орбіталі перебувають у *sp*-стані). Основна смуга поглинання (відповідна відстань між останньою зайнятою молекулярною орбітальною (НОМО) та першою вільною (LUMO) – E_g) розташована в УФ-ділянці спектра, $E_g = 8 \text{ eV}$. Потенціали іонізації E_i (відстань від дна зони провідності до рівня вакууму або від рівня вакууму до стелі валентної зони) також виявляються дуже великими. Тому легування чи інжекція носіїв із контактів є практично неможливою. Такі несполучені полімери є ізоляторами та не становлять значного інтересу для електроніки.

5.2 Сполучені полімери

Сполученими називаються лінійні молекули, у яких чергуються прості, подвійні та/або потрійні зв'язки. Нобелівську премію з хімії 2000 р. присуджено американському фізику А. Хігеру та хімікам А. Макдіарміду (США) і Х. Ширакаві (Японія) «за відкриття та розвиток електропровідних *сполучених* полімерів».

Відкриття А. Хігера, А. Макдіарміда та Х. Ширакави полягає в спростуванні загальноприйнятої думки, що пластмаси (полімери) можуть бути лише ізоляторами. Вони показали, що за певних умов сполучені полімери можуть мати провідність близьку до металевій [19, 20] (рис. 5.1).

Типовим представником парних полімерів є поліацетилен $(\text{CH})_n$ – ПА. Раніше ПА був відомий як чорний непровідний порошок. У 1974 р. Х. Ширакава вперше добув плівки ПА з металевим блиском, але вони також

не були провідними. У 1977 р. був досягнутий дивовижний результат: один із студентів А. Хігера виявив збільшення провідності ПА на 7–9 порядків під час його окислення в парах йоду, а також бромю або хлору. За аналогією з напівпровідниками такий процес окислення називається легуванням.



Рисунок 5.1 – Провідність сполучених полімерів порівняно з іншими матеріалами та напівпровідниками

Подальше вивчення провідних процесів у ПА привело до створення моделі, у якій провідність пов'язана не з рухом упродовженних між полімерними ланцюгами іонів, а з рухом у полімерному ланцюзі деяких заряджених частинок, що утворені зарядами, наведеними легуючою домішкою – солітонів і поляронів, здатних вільно рухатись уздовж ланцюга [17].

5.3 Поняття довжини сполучення в полімерах

Термін «сполученість» нічого не говорить про делокалізацію електронів у молекулі. Насправді делокалізований подвійний зв'язок у полімері означає, що електронна щільність не локалізована між двома сусідніми орбітальми, а розподілена по всій одновимірній π -орбітальній системі. Якщо в парі існує дефект типу повороту зв'язку або sp^3 -дефект, він повністю локалізує електрон. У подальших теоретичних міркуваннях говоритимемо про сполучені бездефектні лінійні молекули й полімери, у яких π -електрони делокалізовані.

Велику увагу хіміків давно привертала молекули, пофарбовані у видимій ділянці спектра, так звані барвники. Прикладом такої речовини є бета-каротин – барвиста речовина моркви (рис. 5.2).

Ця молекула містить дев'ять одиниць, що повторюються, і має інтенсивну смугу поглинання в блакитній ділянці спектра, тому виглядає як помаранчева. На початку століття було синтезовано значну кількість таких молекул

(барвників) і виявлено закономірність: що більше число повторюваних одиниць з подвійними зв'язками, то менша енергія основного переходу (спектр поглинання зрушений сильніше в червону ділянку).

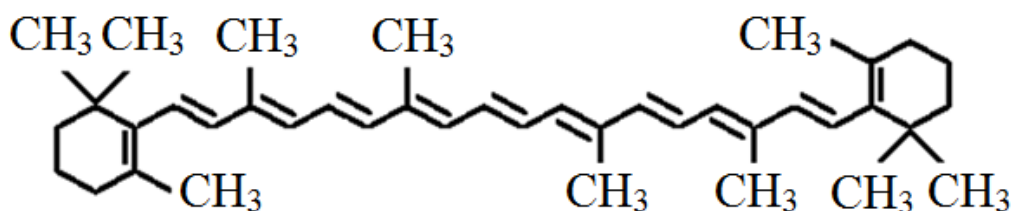


Рисунок 5.2 – Хімічна структура бета-каротину (Me – метилові групи – CH₃)

Було висловлено природне припущення: якщо число повторюваних одиниць нескінченне, буде добуто органічний метал. У 1956 р. синтезовано поліацетилен (ПА) – темний полікристалічний порошок, але він не був металом, тоді це пояснили поганою його якістю (значною кількістю дефектів). Далі 1974 р. Х. Ширакава синтезував ПА-плівки гарної якості, однак цей матеріал виявився напівпровідником із шириною забороненої зони 1,4 еВ. Було сформульовано висновок, що залежність ширини забороненої зони від кількості повторюваних одиниць має вигляд

$$E_g = E_0 + \frac{B}{N},$$

де N – кількість ланок, що повторюються;

B – константа.

Цей закон виконується для сполучених молекул з обмеженою кількістю ланок – олігомерів. Показано, якщо кількість ланок вища за певне число N_c , ширина забороненої зони E_g змінюється незначно: це число називається числом сполучення. Відповідно, довжина сполучення $l = N_c a$ (a – розмір елементарної комірки). Для деяких властивостей (зокрема для оптики) досить мати довжину молекули, що дорівнює довжині сполучення або дещо більша, проте це не стосується транспортних властивостей молекули – її провідності. Тут потрібно розглядати не тільки внутрішньомолекулярне перенесення, а й міжмолекулярне перенесення, тому провідність краща у більш довгих полімерних молекул. Це пов'язано з тим, що електрону, який рухається вздовж молекулярного матеріалу, потрібно менше міжмолекулярних стрибків. Деякі типи парних полімерів, які використовуються зараз, зображені на рис. 5.3.

Важливо усвідомити, яку роль відіграють π -електрони в сполучених полімерах та олігомерах. Сигма-зв'язки також можуть забезпечити широкі дозволені зони (з малою ефективною масою носіїв) завдяки великому інтегралу

перекриття. Але в цьому разі ширина забороненої зони й потенціал іонізації виявляються дуже великими, як у поліетилену. Роль π -електронів зводиться до створення низькоенергетичних збурень завдяки малим значенням E_g і E_i . Крім того, можливе легування та інжекція носіїв з контактів.

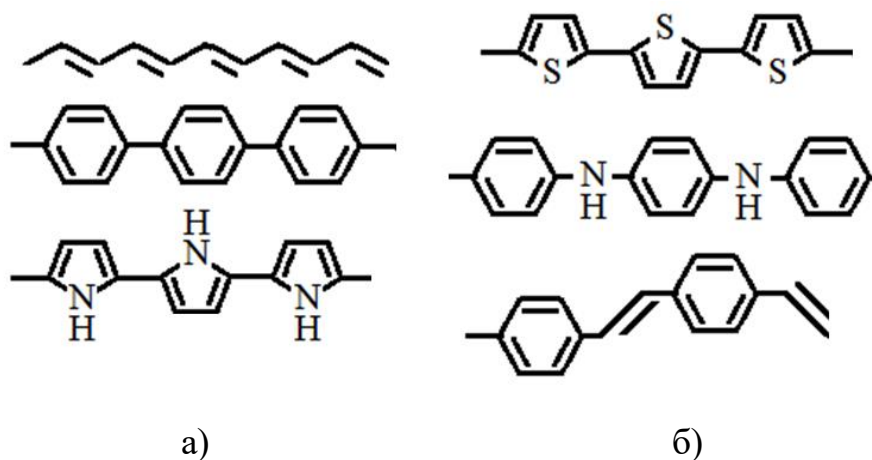


Рисунок 5.3 – Хімічна структура сполучених полімерів (зверху вниз):
 а – поліацетилен (транс), поліфенілен, поліпірол;
 б – політіофен, поліанілін, поліфенілен-вінілен (PPV)

5.4 Зонна структура поліацетилену

Наведений вище вираз для E_g отримано емпіричним способом з огляду на експериментальні результати. Яким чином можна теоретично пояснити наявність забороненої зони в одновимірному ланцюжку з делокалізованими вздовж ланцюга електронами, наприклад, у поліацетилені? Припускаючи, що відстані між атомами вуглецю однакові (a), використовуючи метод лінійної комбінації атомних орбіталей і розв'язуючи рівняння Шредінгера, можна отримати енергетичні стани ПА у вигляді:

$$E(k)^v = -2t \cos ka,$$

$$E(k)^c = 2t \cos ka,$$

де t – інтеграл перекриття хвильових функцій між сусідніми атомами вуглецю, що визначає ступінь делокалізації електронів.

Відповідна структура для зони провідності та щільність станів зображені на рис. 5.4, a (штрихом позначені заповнені стани). Зауважимо, що густина станів $N(E)$ має вигляд, притаманний одновимірній системі (максимальна щільність у країв дозволеної зони).

$$N(E) = \frac{t^{1/2}}{2\pi t a (E - E_0)^{1/2}}.$$

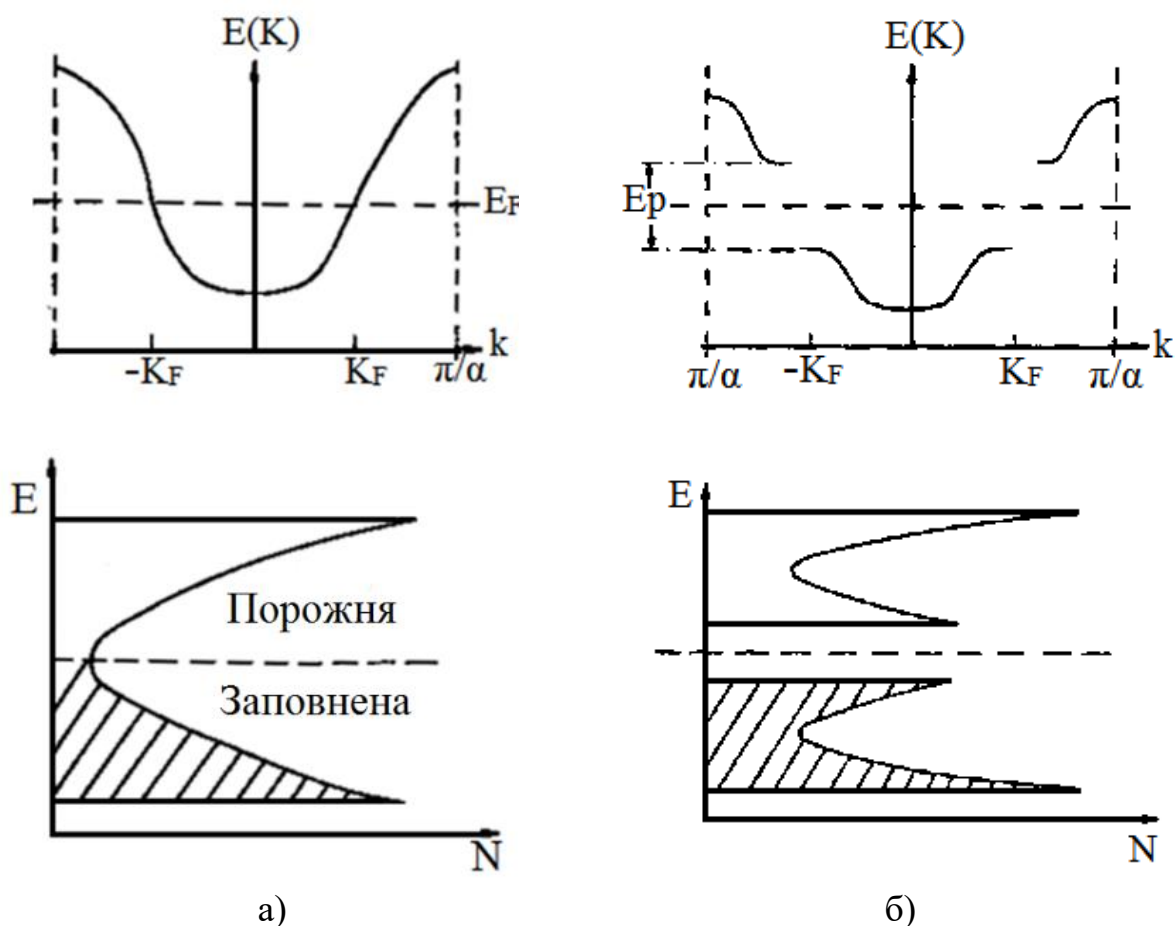


Рисунок 5.4 – Дві моделі зонної структури ПА:
 а – розрахункова зонна структура та щільність станів ПА;
 б – зонна структура та щільність станів димеризованого ПА

Повне число станів у зоні збігається з кількістю атомів, однак кожен електрон має спин, тому число станів збільшується удвічі. Оскільки кожний атом постачає один електрон, зона буде наполовину заповнена. У цьому разі система загалом буде металевією.

Але ж з експериментів відомо, що ПА – напівпровідник, тобто це теоретичне подання не правильне. Помилковим є припущення про рівність довжин зв'язків між атомами С. Показники рентгенівської дифракції та ядерного магнітного резонансу показують, що довжини зв'язків різняться на 0,003...0,004 нм (подвійний зв'язок виявляється коротшим). Така незначна різниця між довжинами зв'язків має помітний ефект на електронні властивості ПА, його зонну структуру. У такому димеризованому ПА довжина елементарного осередку зростає удвічі та становить $2a$. Розв'язання рівняння Шредінгера для цього випадку приводить до такого дисперсійного співвідношення:

$$E^2(k) = 4t_0^2 \cos^2 ka + \Delta^2 \sin^2 ka.$$

Із цього співвідношення видно, що на рівні Фермі відкривається зонна щілина, до того ж валентна зона повністю заповнена, а зона провідності порожня (рис. 5.4, б). Такий структурний фазовий перехід уперше описаний Паєрлсом 1960 р. Учений показав, що одновимірний метал не стабільний щодо дисторсії ґраток, і це призводить до появи щілини на рівні Фермі. Така дисторсія в ПА пов'язана зі зміщенням атомів вуглецю, які належать до подвійного зв'язку, назустріч один одному (рис. 5.5). Перехід відбувається за допомогою виграшу енергії, оскільки положення верхньої межі заповнених станів знижується. На межі слабого зв'язку ширина забороненої зони дорівнює:

$$E_g = 16t_0 \exp\left[-(1+1/2\Gamma)\right],$$

де Γ – безрозмірна константа електронно-фононного зв'язку.

Отже, ПА виявляється напівпровідником з обчисленою шириною забороненої зони 1,5 еВ, що збігається з експериментальними показниками.

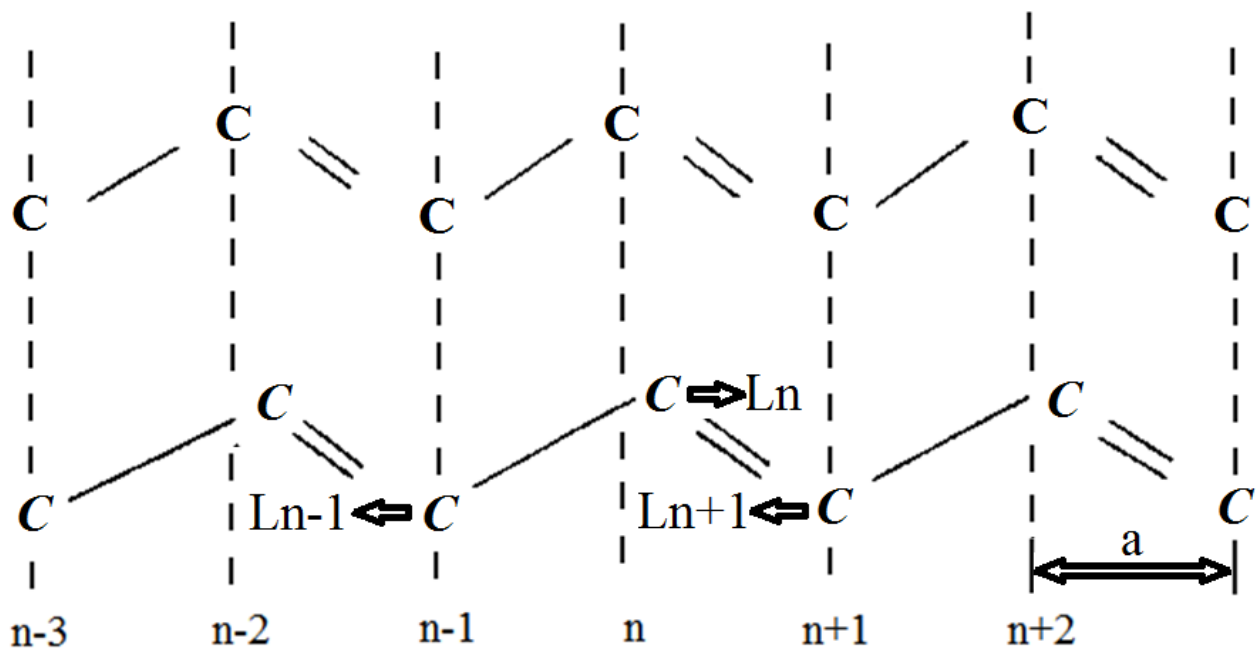


Рисунок 5.5 – Перехід Паєрлса для ПА (L_n – величина зміщення атомів C)

5.5 Поняття солітону

На рис. 5.6. побудована залежність абсолютної енергії, що припадає на вуглецевий атом залежно від зміщення L для транс-ПА. Видно, що з $L = 0$ система проходить локальний максимум. Це вочевидь показує, що вона не стабільна щодо переходу Паєрлса.

Два енергетичні мінімуми пов'язані зі зміщенням атома C направо (фаза A) і наліво (фаза B). Ці дві фази ідентичні, тому основний стан ПА є виродженим. Дефект, що виникає на межі цих двох фаз, називається *солітоном*. Якщо на цій границі є один неспарений електрон, це відповідає нейтральному солітону (рис. 5.6).

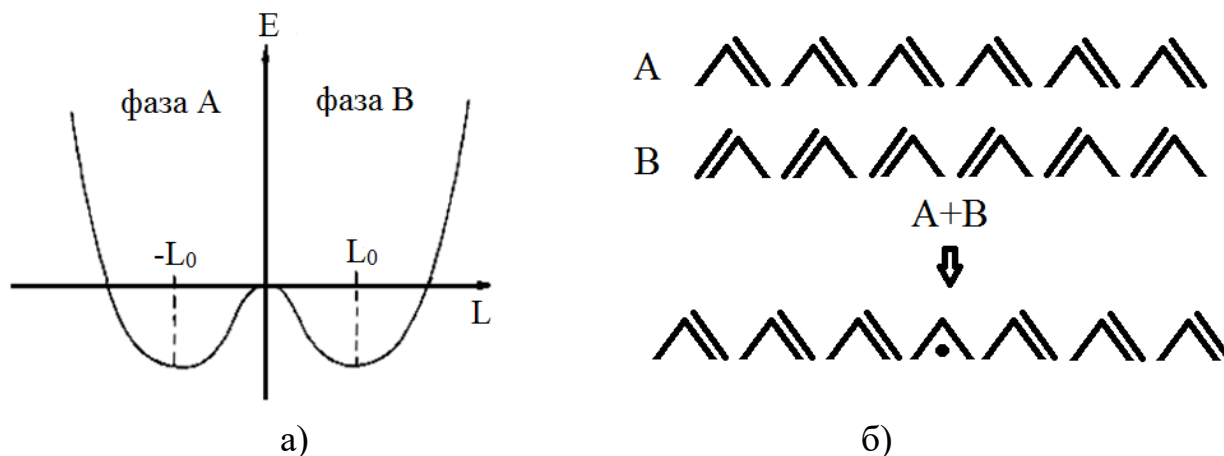


Рисунок 5.6 – Виникнення солітону

а – залежність абсолютної енергії, що припадає на вуглецевий атом, від зміщення L для ПА; б – фази A і B , а також дефект на межі двох фаз – солітон

Унаслідок вилучення (або додавання) електрона в полімерний ланцюг за допомогою легування утворюються *заряджені солітони* та *нейтральні антисолітони* (останні згодом анігілюють з нейтральними солітонами) (рис. 5.7).

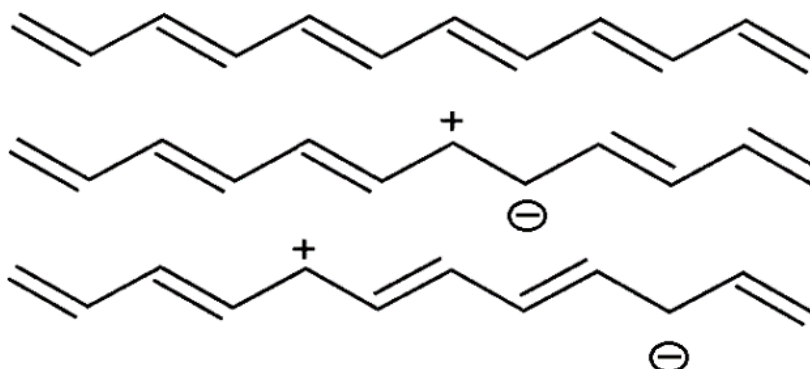


Рисунок 5.7 – Пара солітон (+) і нейтральний антисолітон, сформована в ланцюзі внаслідок вилучення одного електрона

Нейтральні солітони й антисолітони мають нульовий заряд і спіні 1/2 (оскільки пов'язують один електрон). Заряджені солітони несуть один позитивний або негативний заряд і мають нульовий спіні (оскільки або пов'язують два електрони з протилежним спіном, або електрон відсутній). У забороненій зоні ПА солітони створюють стан, розташований посередині забороненої зони (рис. 5.10, а).

Важливі параметри зарядженого солітону: спіні – 0; ефективна маса – 6 m ; довжина делокалізації – 14 а; швидкість – 10^6 см/с, якщо 300 К.

5.6 Виникнення та функціонування полярону

Полімери, у яких два стани відповідають двом структурам A і B з різною енергією, називають невідродженими. У невідроджених пролімерах також може існувати дефект унаслідок альтернування зв'язків (границя між станами A та B), але він має іншу природу. У цьому разі є другий, більш глибокий, мінімум функції енергії основного стану від зміщення атомів C (рис. 5.8).

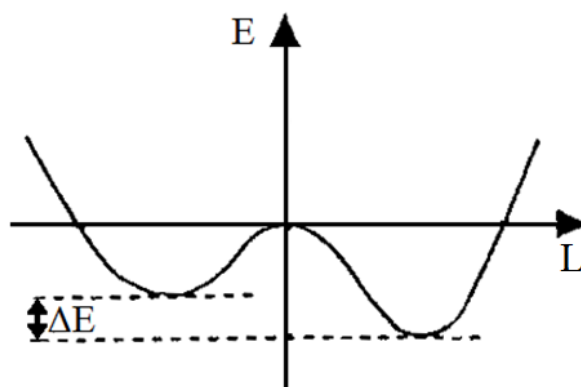


Рисунок 5.8 – Залежність енергії від зміщення L для невідроджених полімерів

Існує енергетична різниця ΔE на кожен комірку, що повторюється, між енергіями, які відповідають двом структурам. Якщо уявити два нескінченні ланцюжки (праворуч – A , ліворуч – B), то енергія, що їх розділяє, буде дуже великою, і такий дефект не буде існувати. Якщо ланцюжки короткі, дефект рухатиметься до кінця ланцюга, водночас зникатиме високоенергетична структура. Тобто існування дефекту типу солітону в невідроджених полімерах неможливе.

Яким чином релаксують збурення в невідроджених полімерах? Завдяки великій константі електрон-фононного зв'язку заряд, інжектований в одновимірне коло, завжди самозахоплюється та утворює *полярон* (за час порядку періоду

граткових коливань 100 фс). Квантово-хімічні обчислення показують, що полярон має розмір 6–10 елементарних осередків (25–40 Å), енергію зв'язку щодо дна зони провідності та стелі валентної зони близько 30 меВ, ефективну масу, яка дорівнює декільком електронним, і спінін 1/2. Полярон може переміщуватися по ланцюгу доки не захопиться на якийсь дефект.

Електричні та магнітні експерименти на легованих невироджених полімерах показали, що основними носіями заряду є деякі безспінові збурення.

Передбачалося, що ними можуть бути спарені полярони – *біполярони* із зарядом $2e$ та спіном 0 (рис. 5.9). Зрозуміло, що енергетичний вииграш від формування біполярону має бути досить великим, щоб подолати кулонівське відштовхування двох однакових зарядів. Квантово-хімічні обчислення показують, що енергія біполярону нижча на 0,4 еВ, ніж енергія двох поляронів. На противагу поляронам, які формуються миттєво в процесі інжекції заряду, біполярони утворюються з уже наявних поляронів.

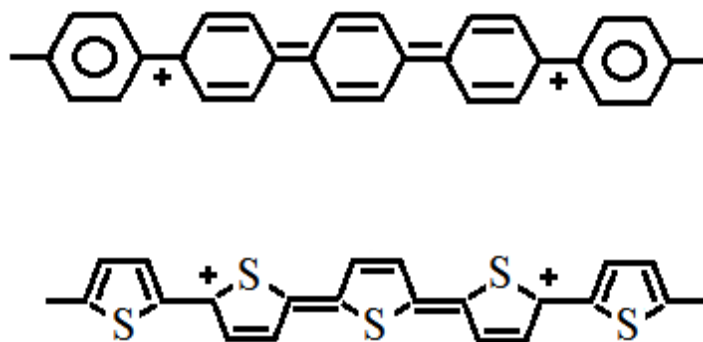


Рисунок 5.9 – Біполярон у поліпарафеніленвінілені та політіофені

Енергетичні рівні, що відповідають поляронам і біполяронам у забороненій зоні, зображені на рис. 5.10.

Відповідно до поданих схем можна стверджувати, що полярон створює три можливі смуги поглинання, а біполярон – дві, тоді як солітон має одну смугу поглинання. Щоправда, інтенсивність відповідних смуг поглинання залежить від перерізу захоплення фотона або від сили осцилятора: виявилось, що цей параметр дуже малий для високоенергетичних переходів у поляроні та біполяроні. Отже, можна бачити одну смугу поглинання дещо нижче середини забороненої зони та іншу в інфрачервоній (ІЧ) ділянці (для полярону).

Усі зазначені вище обчислення проводилися в одноелектронному наближенні, увага до електрон-електронних взаємодій може приводити до іншої картини. Крім того, не було взято до уваги можливу взаємодію між ланцюгами або квазідвовимірність. Існує також інший аспект, здатний

змінити просту картину, розглянуту вище, – це взаємодія носіїв заряду зі статичними електричними полями легувальних іонів, розташованих десь між ланцюгами (протиіонів). Така взаємодія може зрушити енергетичні рівні, зокрема заряджених солітонів чи біполяронів, і навіть утримати носії заряду поблизу цих іонів. Якщо це так, то властивості полімеру мають бути різні за умови легування за допомогою домішок або інжекції носіїв (в останньому випадку протиіонів немає). Насправді властивості дефектів – солітонів та інших – не залежать від способу, за допомогою якого вони були створені.

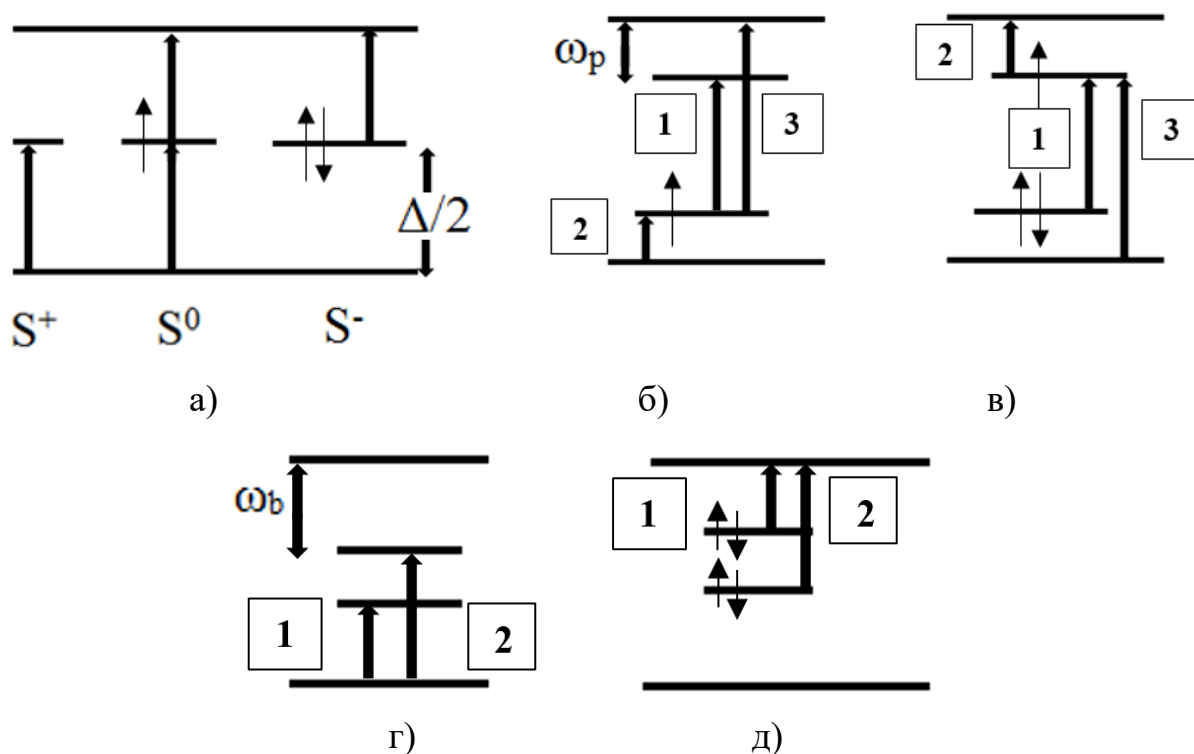


Рисунок 5.10 – Положення рівнів та можливі переходи, пов'язані із солітонами, поляронами та біполяронами:
 а – позитивний S^+ , нейтральний S^0 та негативний S^- солітони;
 б – полярон «дірка»; в – полярон «електрон»;
 г – позитивний біполярон; д – негативний біполярон

5.7 Експерименти, що підтверджують існування солітонів, поляронів та біполяронів

До експериментальних проявів квазічастинок (що виникають у процесі легування, інжекції з контакту та освітлення) можуть належати такі:

- поява додаткових смуг поглинання у видимій та ІЧ-ділянках спектра;
- поява нових ІЧ активних коливальних мод;

– відсутність внеску в електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), пов'язаного зі спіновими частинками (для солітонів).

На рис. 5.11 зображені спектри поглинання нелегованого та легovanого різними домішками ПА.

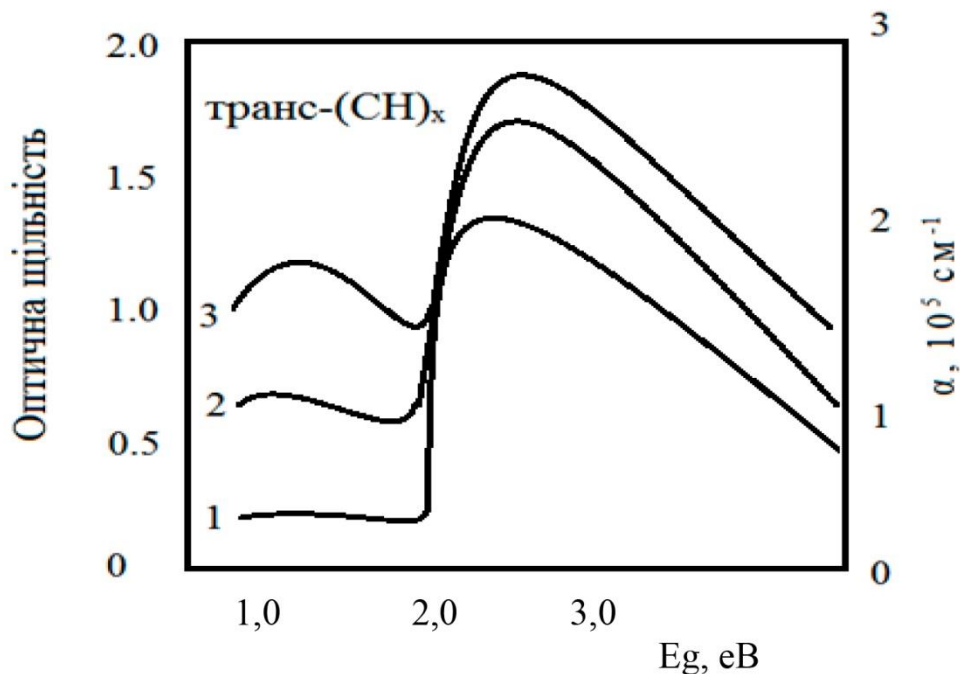


Рисунок 5.11 – Оптичні діапазони поглинання ПА:

1– нелегований зразок; 2, 3 – зразки, легovanі AsF₂ і ClSO₃H

Видно, що легування призводить до різких змін у діапазоні поглинання. Пік поглинання з краєм 1,4 еВ і максимумом 1,9 еВ зазвичай пояснюється прямим міжзонним поглинанням (його характерний вигляд з хвостом у ділянці високої енергії пояснюється видом одновимірної щільності станів). У процесі легування різними домішками (як *n*-, так і *p*-типу) з'являється смуга поглинання в ділянці 0,8 еВ, що виникає внаслідок появи солітонних станів усередині забороненої зони. Під час легування спостерігалися також додаткові фононні моди в ІЧ-ділянці спектра, які пов'язують із дисторсією одновимірних ґраток унаслідок утворення солітону (полярону).

У нелегованих зразках ПА є сигнал ЕПР за умови 300 К, пов'язаний з наявністю певної кількості нейтральних солітонів та антисолітонів. Зі зростанням легування цей сигнал зменшується до повного зникнення, до того ж $N_s/N_c \ll 1$, де N_s – кількість спінів; N_c – кількість зарядів, що свідчить про наявність безспінових носіїв заряду.

5.8 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Сполучені полімери.
2. Поліацетилен (ПА), особливості його провідності.
3. Поняття довжини сполучення в полімерах.
4. Зонна структура поліацетилену (ПА).
5. Поняття солітону й антисолітону.
6. Заряджені та нейтральні солітони.
7. Поняття полярону.
8. У чому полягає особливість біполярону?
9. Експериментальні докази існування солітонів та поляронів.

6 ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ВИСОКОЮ ПРОВІДНІСТЮ. ЗАСОБИ ПІДВИЩЕННЯ ПРОВІДНОСТІ

6.1 Електропровідність сильнолегованих полімерів

У попередньому розділі розглянуто зонну схему й тип провідних носіїв у поліацетилені та інших сполучених полімерах. У слабколегованих полімерах носіями струму переважно є солітони, біполярони (безспінові носії) та полярони [19–21]. Зазначимо, що помітна провідність у полімерах з'являється за досить значного рівня легування (5–10 ат%), що на кілька порядків вищий, ніж у звичайних напівпровідниках. За таких високих концентрацій заборонена зона замивається (хвильові функції солітонів, поляронів перекриваються) і відбувається перехід «напівпровідник – метал». У такому разі функція носіїв струму переходить до дірок та електронів. На підтвердження зазначеного переходу свідчить зміна температурного ходу термо-ЕРС та магнітної сприйнятливості зі зростанням легування. У магнітній сприйнятливості починає переважати складник сприйнятливості Паулі (газу вільних електронів), що не залежить від температури, а в термо-ЕРС спостерігається лінійно залежний від температури внесок, який визначається щільністю електронних станів на поверхні Фермі.

Яка ж величина максимальної провідності в одновимірному металі? Оскільки в одновимірному металі великий імпульс Фермі (порядку вектора зворотної ґратки), а єдиний канал розсіювання – це розсіювання назад (що відповідає максимально великій передачі імпульсу), то необхідно, щоб відповідальні за розсіювання фонони мали граничні імпульси й, відповідно, енергії (порядку дебаївської $h\omega_d - 0,12$ еВ). Тобто за умови ідеального одновимірного металу провідність буде вищою, ніж у кристалічних металів, та експоненційно зростати зі зменшенням температури.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{h\omega_d}{kT}\right)$$

За кімнатної температури розрахунки дають значення провідності $2 \cdot 10^6$ (Ом·см)⁻¹. Однак величина провідності, що реально досягається, відрізняється на 1–5 порядків (10 – $3 \cdot 10^5$) (Ом·см)⁻¹ і сильно залежить від способу приготування й типу полімеру.

Цей розкид можна пояснити різним числом дефектів полімерного ланцюга, а також різним взаємним розташуванням полімерних ланцюгів (рис. 6.1).

На рисунку зображена фібрильна структура плівки та орієнтація полімерних ланцюгів у фібрилах [22] (діаметр фібрили – кілька десятків нанометрів).

Досі ми розглядали провідність досконалого одновимірного ланцюга. Насправді в кожному ланцюзі існують дефекти (безлад), а також має місце взаємодія між ланцюгами (тривимірне зв'язування). Необхідно розуміти, що будь-який дефект в одновимірному ланцюгу повністю локалізує провідний носій, і єдиний спосіб його обійти – перескочити на інший полімерний ланцюг. Такі стрибки називаються міжланцюговими. Це означає, що взаємне розташування ланцюгів також впливає на величину провідності.

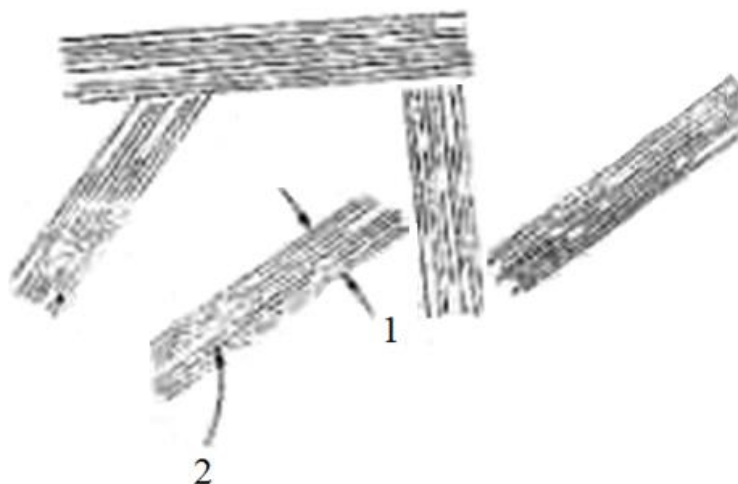


Рисунок 6.1 – Схема будови плівки ПА:
1 – фібрила; 2 – полімерні ланцюги

Так, провідність легованого ПА зросла на три порядки протягом останніх 10 років, що пов'язано з покращенням технології виготовлення полімерних плівок. Імовірно, це пов'язано з реальною тривимірною організацією полімерів. Поліпшення технології пов'язане із збільшенням ступеня витягування легованого ПА $-l/l_0$. У цьому разі провідність, паралельна напрямку витягування, пропорційна квадрату ступеня витягування.

$$\sigma_{||} = \sigma_0 (l/l_0)^2.$$

Пояснити цей факт можна, якщо припустити, що в процесі витягування досягається орієнтоване розташування фібрил, відповідно зменшується відстань між ними. Це полегшує міжланцюгове (міжфібрилярне) перенесення (рис. 6.2). Ступінь тривимірної взаємодії між ланцюгами можна характеризувати за допомогою міжланцюгового інтеграла перекриття t_{3d} .

Позначимо t_0 – інтеграл перекриття всередині ланцюга, L – довжина ланцюга без дефектів. Тоді для паралельного розташування ланцюгів умовою когерентного тривимірного транспортування буде час руху ланцюгом

Z/v ($v = at_0/h$ – швидкість руху ланцюгом); він має бути триваліший, ніж час когерентного переходу на сусідній ланцюг h/t_{3d} . Ця умова відповідає нерівності:

$$\frac{L}{a} \geq \frac{t_0}{t_{3d}} \geq \frac{3_{ev}}{0,1_{ev}} \geq 30.$$

Тобто довжина ланцюга без дефектів має становити 30 постійних ґраток.

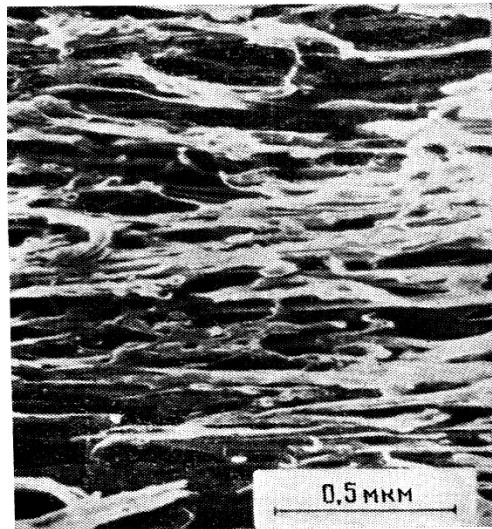


Рисунок 6.2 – Електронна мікрофотографія розтягнутої плівки ПА [21]

Для безладного розташування ланцюгів ця умова стає ще жорсткішою: $L/a \gg (t_0/t_{3d})^2 \gg 900$. Таким чином упорядкований, бездефектний ПА з близьким розташуванням ланцюгів може бути анізотропним тривимірним металом із провідністю, близькою до теоретичної. Насправді механізми провідності раннього «поганого» й сучаснішого ПА виявляються різними.

У полімерах з $\sigma_{300K} < 10^{-2}$ (Ом·см)⁻¹ умова для когерентного транспортування не виконується і спостерігається квазіодновимірний стрибкова провідність зі змінною довжиною стрибка (рис. 6.3).

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-T)^{1/2}.$$

У звичайному орієнтованому ПА $\sigma_{300K} > 10^4$ (Ом·см)⁻¹, проте температурна залежність провідності не слідує теоретично передбачуваному виразу для квазіодновимірного металу й має протилежний температурний хід (рис. 6.3). Залежність, що спостерігається, можна пояснити тунелюванням між металевими островами завдяки флуктуаціям напруги на такому тунельному переході.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right)^T,$$

де $\gamma = (0,5 \dots 1)$, $T_1 - T_0$ – параметри, пов'язані з висотою тунельних бар'єрів і величиною флуктуації.

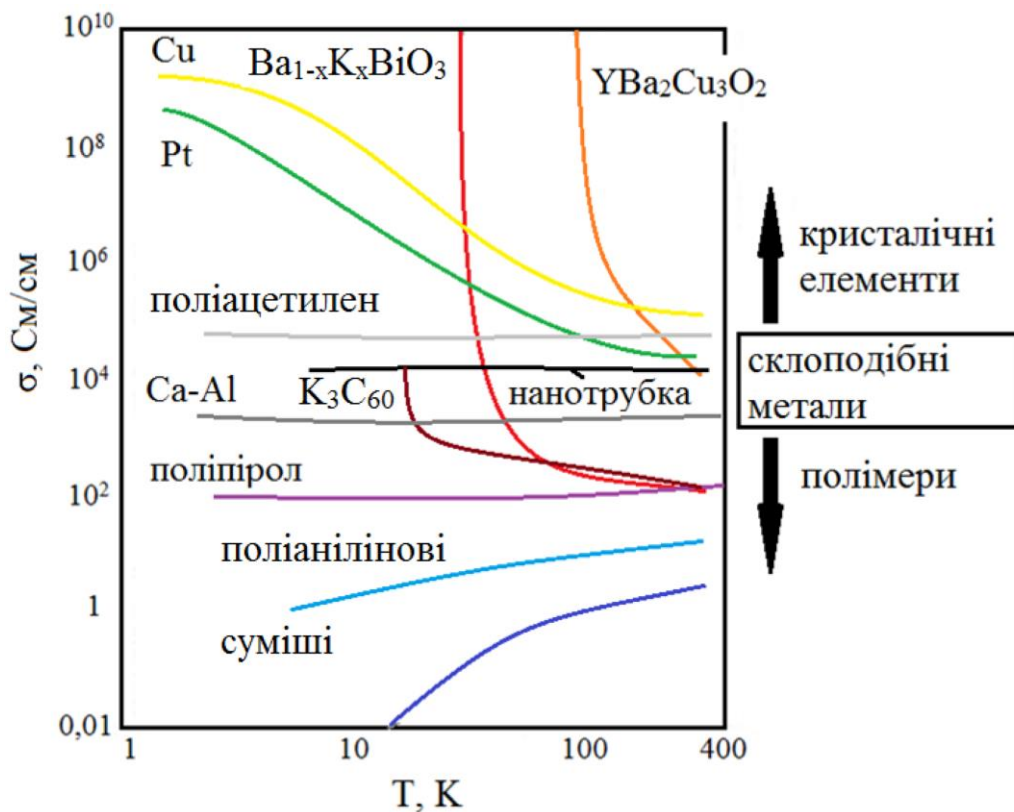


Рисунок 6.3 – Температурні залежності провідності для полімерів (пунктир), фулеренів, а також аморфних і кристалічних металів та надпровідників [19]

6.2 Полінітрид сірки

Єдиним полімерним матеріалом, у якому спостерігається металева провідність (навіть без легування), є полінітрид сірки $(SN)_n$. Структура $(SN)_n$ показана на рис. 6.4 [20]. Атоми сірки та азоту утворюють ланцюжки, що лежать практично в одній площині. Відстань між атомами сірки в сусідніх ланцюжках становить 0,34 нм; це відносно мала величина. Завдяки цьому забезпечується сильна взаємодія між ланцюгами й на зонній діаграмі полімеру спостерігається пригнічення появи забороненої зони Паєрлса.

Отже, якісні кристали $(SN)_n$ можна вважати анізотропним тривимірним металом. Провідність якісних кристалів $(SN)_n$ за кімнатної температури досягає $4000 \text{ (Ом см)}^{-1}$. Зі зниженням температури провідність безперервно зростає, аж до переходу в надпровідний стан за умови 0,26 К. Анізотропія провідності за кімнатної температури становить близько 50. У низькотемпературній ділянці вона зростає до $10^3 \dots 10^4$.

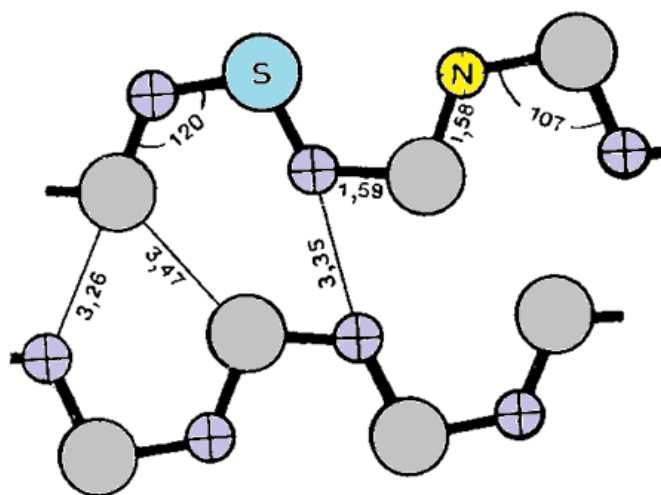


Рисунок 6.4 – Проекція структури полінітриду сірки на площині

6.3 Поліанілін

Ще одним полімером, що заслуговує на окрему увагу, є поліанілін (PANI) [22] (рис. 6.5). Провідність PANI змінюється на 11 порядків унаслідок поміщення його в кислоту (наприклад, HCl). У цьому разі легуючою домішкою є іони H^+ (протонування). Механізм такого легування ще остаточно не зрозумілий, оскільки знак термо-ЕРС вказує на електронну властивість провідності, хоча в процесі протонування додаються дірки. Передбачається, що протонування викликає обертання бензольних кілець щодо один одного та площини ланцюга, що приводить до збільшення інтеграла перекриття. Важливою властивістю PANI, яка пояснює його широке технічне застосування, є його розчинність (інші полімери частіше бувають нерозчинними).

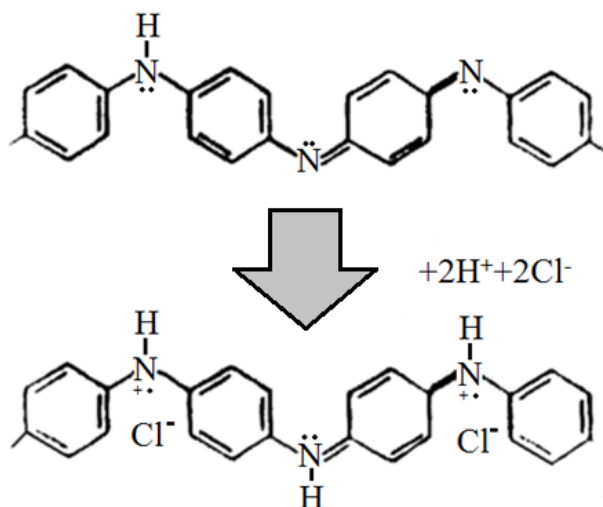


Рисунок 6.5 – Процес легування поліаніліну внаслідок його занурення в кислоту

6.4 Полідіацетилен

Високоякісні кристали полідіацетилену (ПДА) (рис. 6.6) отримують за допомогою топохімічної реакції, у цьому разі ступінь кристалічності ПДА помітно вищий, ніж у інших полімерів [19–21]. Можна добути майже бездефектні кристали з макроскопічною довжиною полімерних ланцюгів близько 2...5 мкм. Рухливість носіїв, виміряна за допомогою фотопровідності, надзвичайно висока 10^3 – 10^5 см²/(Вс). Відношення рухливості вздовж і впоперек ланцюгів становить три порядки. Дуже незначна провідність, що спостерігається в ПДА, пов'язана з дуже низькою концентрацією вільних носіїв. Ширина забороненої зони $E_g = 2,3 \dots 2,6$ еВ для різних похідних.

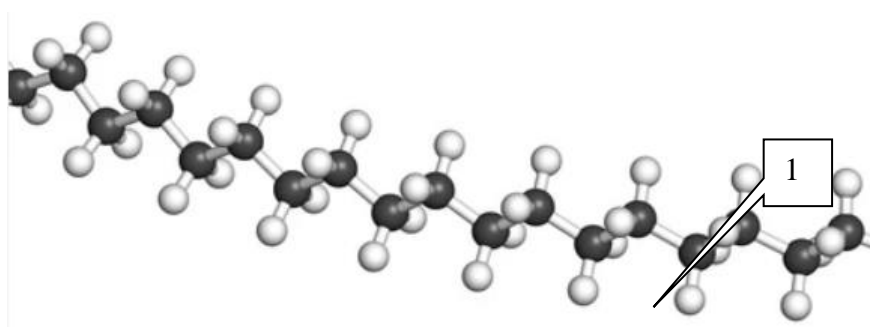


Рисунок 6.6 – Хімічна структура ПДА (1 – бічні групи ClO_4^-)

6.5 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Електропровідність сильнолегованих полімерів.
2. Залежність провідності полімерів від структури.
3. Порівняння температурних залежностей металів, напівпровідників та полімерів.
4. Полінітрид сірки. Структура молекули.
5. Чим пояснюється провідність полінітриду сірки?
6. Поліанілін (PANI). Механізм провідності.
7. Що таке протонування?
8. Полідіацетилен (ПДА). Структура.
9. Особливості провідності полідіацетилену.

7 ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ПРОВІДНИКОВИХ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК

7.1 Напрями впровадження полімерів у електроніці

Для багатьох практичних розробок на основі провідних полімерів важливою була комбінація електричних та оптичних властивостей напівпровідника або металу з механічними властивостями (легкість та пластичність) та з перевагами, пов'язаними з більш простою технологією виготовлення (низька температура виготовлення та внаслідок цього дешевша сировина) [23–27]. Іншою важливою особливістю є здатність полімерів змінювати свої властивості за умови зміни рівня легування. Усе це спонукає багато електронних фірм вкладати гроші у відповідні розробки.

Зазвичай конкретні застосування полімерів в електроніці залежать від їх електропровідних властивостей. Сильнолеговані квазіметалічні полімери застосовуються як різні антистатичні покриття, електромагнітні екрани, в літографічних процесах тощо. У полімерах, легованих електрохімічно, процес легування та делегування може керуватися зовнішньою напругою, що використовується для створення легких акумуляторних батарей та різних медичних приладів.

З іншого боку, нелеговані полімери мають напівпровідникові властивості, у них можна інjektувати носії заряду з електродів. Уже створений повністю полімерний і, відповідно, гнучкий польовий транзистор, полімерні фотоприймачі, сонячні елементи [26, 27]. Розробляються повністю полімерні інтегральні схеми, що можуть замінити в деяких випадках (наприклад, кодових електронних замках) кремнієві мікросхеми. До «яскравих» застосувань належить напрям, що бурхливо розвивається на сучасному етапі – полімерні (PLED) або органічні світлодіоди (OLED) [23, 25].

7.2 Застосування полімерів із високою провідністю

Синтез провідних полімерів завжди був орієнтований на виготовлення легших (якщо порівнювати з міддю) проводів. Проте провідність порядку провідності міді досягнуто наразі лише в легованому поліацетилені, що, на жаль, виявився атмосферно нестабільним. Інші цікаві застосування полімерів пов'язані з менш провідними, але більш стабільними полімерними матеріалами [24].

Леговані полімери використовуються як контакти, зокрема для пористих матеріалів, наприклад пористого кремнію. Такі контакти нині отримані з поліпіролу за допомогою полімеризації піролу (у присутності FeCl_3) безпосередньо в порах. У мембранах гучномовців (що мають бути гнучкими та провідними) використовується поліетиленова плівка, покрита шаром провідного поліаніліну.

Широко застосовуються різні антистатичні покриття із полімерних матеріалів. У цьому разі поверхнева провідність покриття може бути досить незначною 10^{-9} – 10^{-5} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Для захисту від різних електромагнітних випромінювань (у мікрохвильовому діапазоні) досить мати провідність покриття порядку 10^{-3} – 10^{-1} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Такі полімери становлять інтерес для антирадарних покриттів в авіації. Полімери мають оптимальне співвідношення між шириною смуги поглинання й масою, на відміну від інших матеріалів.

Крім того, провідні полімери застосовуються в літографії, де важлива їх властивість набувати нерозчинність після легування. Як резист береться суміш – полімер і сіль. Під дією електронного або УФ-опромінення сіль розкладається й кислота легує полімер у місці освітлення. Неосвітлені полімерні ділянки вимиваються розчинником. Отже, можна отримати провідні смужки завтовшки 100...200 нм.

7.3 Полімерні акумулятори

Здатність полімерів зворотно легуватися і делегуватися електрохімічним способом підходить для такої важливої сфери застосування, як акумуляторні батареї [28]. На рис. 7.1 зображений процес зарядження та розрядження батареї з використанням полімеру як анода, літійового катода й електроліту (розчин дисоційованої солі LiClO_4). Під час зарядження полімер, наприклад ПА, втягує в себе іони ClO_4^- , що, розташовуючись між ланцюгами, стимулюють процес легування полімерних ланцюгів дірками. Іони Li^+ потрапляють у металевий електрод, де нейтралізуються електронами. У разі розрядження батареї іони ClO_4^- і Li^+ рухаються назад в електроліт. У процесі зарядження максимальна можлива концентрація іонів приблизно 7 ат%. Розрядження йде до певної критичної напруги, інакше Li^+ іони проникатимуть у полімер, легуючи його електронами. Батареї на основі поліпіролу та поліаніліну вже виготовляються промисловістю (рис. 7.1).

У табл. 7.1 наведено окремі порівняльні характеристики Ni-Cd, свинцевих та поліанілінових батарейок.

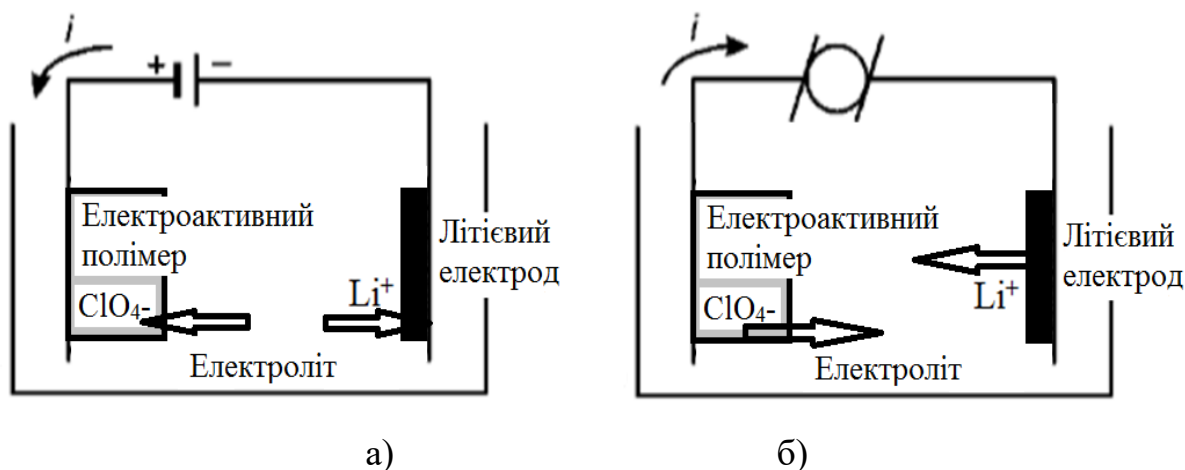


Рисунок 7.1 – Полімер / Li-батарея:

а – процес зарядження; б – процес розрядження батареї

Таблиця 7.1 – Порівняльні характеристики Ni-Cd, свинцевих та поліанілінових батарейок

Параметри	Ni-Cd	Свинцеві	Поліанілінові
Енергетична щільність, Вт/кг	348	180	300–420
Напруга розімкнутого ланцюга, В	1,2	2	3
Щільність струму, мА/см ²	400	200	3
Саморозряд, % на день	1	0,3	0,15

Помітною перевагою полімерних батарей є мала вага, що дає високу щільність енергії та полегшує конструкцію. Недоліком є незначна щільність струму (такі батареї можна використовувати в мікроланцюгах).

Електрохімічно леговані полімери використовуються також для створення різних електрохромних вікон (вікон, що змінюють колір під дією напруги). У процесі електрохімічного легування в забороненій зоні полімеру з'являються нові стани (солітони, полярони), що помітно змінюють смугу пропускання світла. Необхідно зазначити також низку медичних застосувань електрохімічно легованих полімерів, наприклад полімерні зонди, здатні вводити ліки в потрібний орган за допомогою напруги.

7.4 Використання органічних напівпровідників

Зазвичай до полімерної електроніки належить застосування напівпровідникових полімерів, тобто нелегованих чи слабколегованих [24, 25].

Зокрема в електрофотографічних пристроях важливе місце посідає фоточутливий шар, на поверхню якого коронним розрядом наноситься заряд.

Далі в освітлених місцях (відбитих від документа) генеруються носії, що вилучають заряд із поверхні. Необхідно, щоб цей фоточутливий шар мав високий темновий опір, високу швидкість фоторозряду, низьку ціну. До 1980 р. використовувалися неорганічні напівпровідники Se:As, CdS, ZnO, потім перейшли на більш дешеві, гнучкі, яким властива підвищена фоточутливість полімерних матеріалів – полівінілкарбозол, полістерен, полікарбонат та їх похідні.

7.5 Полімерні діоди й фотодіоди

Одним із найважливіших елементів електроніки є контакт різних середовищ: *p-n*-перехід, контакт «метал – напівпровідник» тощо [24, 25].

Розглянемо контакт поліацетилену ПА з металами з різною роботою виходу φ_m . Робота виходу ПА щодо вакууму становить $\varphi_s \sim 4,5$ еВ. Якщо $\varphi_m < \varphi_s$, на межі розділу «ПА – метал» утворюється випрямний контакт. Якщо $\varphi_m > \varphi_s$, утворюється бар'єр Шоттки, висота якого дорівнює різниці робіт виходу (рис. 7.2).

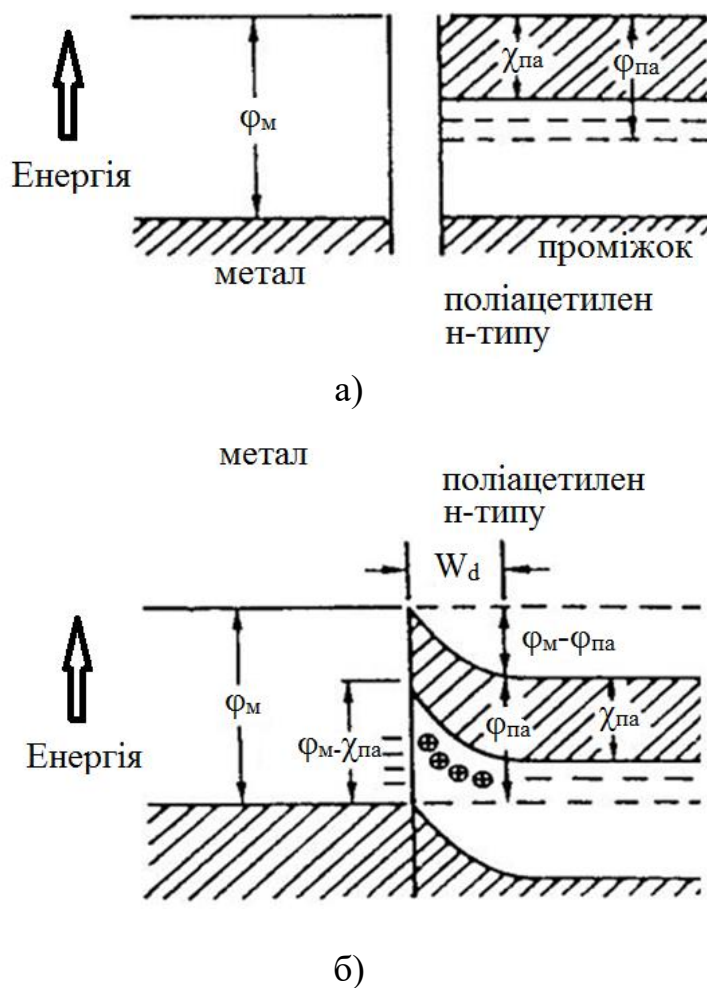


Рисунок 7.2 – Бар'єр Шоттки ($\varphi_m - \varphi_{pa}$) між металом та *n*-ПА без зміщення:
а – до контакту; б – після контакту

Особливістю полімерів є чітко лінійна залежність висоти бар'єру від $(\varphi_m - \varphi_{pa})$. Це пов'язано з тим, що на поверхні полімеру низька концентрація поверхневих станів, які могли б фіксувати рівень Фермі. Ширина ділянки збіднення W_d у ПА становить приблизно 100 нм. Це означає, що за умови товщини полімерного шару $d < W_d$ виходить тунельний діод, якщо $d > W_d$ – діод Шотткі.

Для виготовлення легких і пластичних полімерних фотодіодів і сонячних елементів необхідно, щоб полімерна структура мала дві важливі властивості: високий коефіцієнт поглинання (у видимій та ближній ІЧ-ділянці спектра, що відповідає сонячному спектру) і високу ефективність поділу зарядів (час поділу зарядів має бути меншим, ніж час їх випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації).

Спочатку впродовж 80-х рр. створені фотодіоди на бар'єрах Шотткі давали невеликий квантовий вихід електронів на фотон $\eta \sim 0,7\%$. З часом стали виготовляти структури з полімерними *p-n*-переходами, що містять *p*- та *n*-органічні напівпровідники. На рис. 7.3 і 7.4 зображений полімерний багатошаровий фотодіод [26], що містить похідну поліфеніленвінілену (PPV) як донорний шар і похідну політіофену як акцепторний шар. У цьому приладі в режимі розімкнутого ланцюга досягається $\eta \sim 4,8\%$.

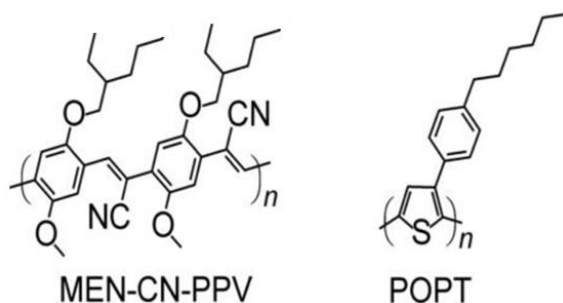


Рисунок 7.3 – Похідна поліфеніленвінілену (MEN-CN-PPV) та похідна політіофену (POPT)

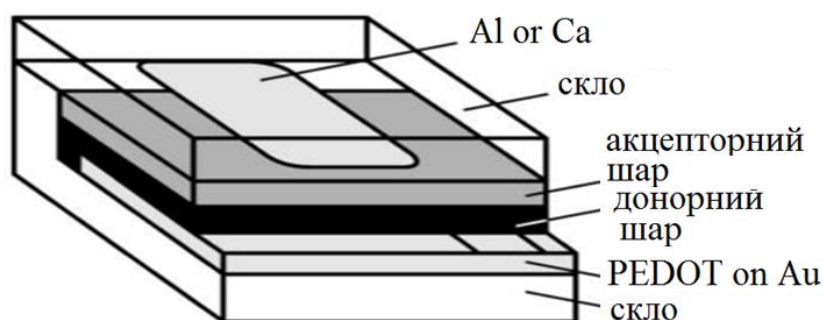
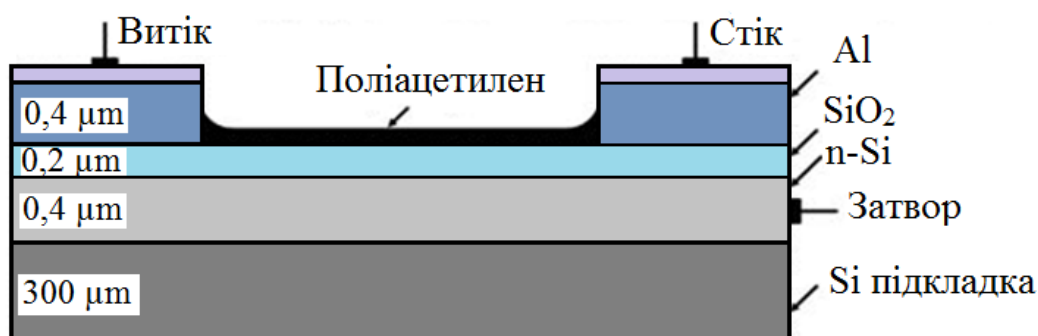


Рисунок 7.4 – Багатошаровий фотодіод

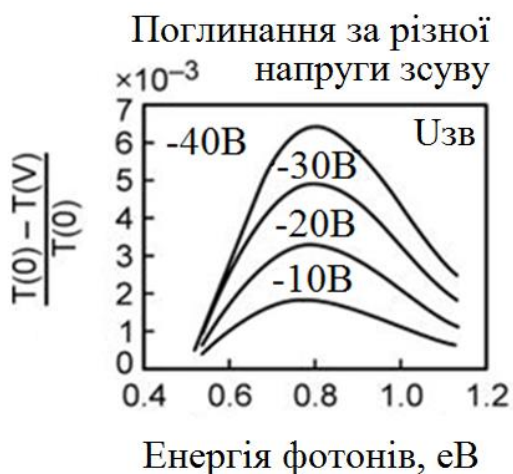
Використовують також одношарові прилади, у фоточутливому шарі яких міститься однорідна суміш органічних речовин (наприклад, C_{60} в полімерній матриці). У цьому разі C_{60} виявляє себе як слабкий акцептор, а полімер – як слабкий донор, що забезпечує ефективний поділ генерованих зарядів. Повідомляється також про виготовлення ефективних фотодіодів із суміші донорних та акцепторних полімерів, смуги поглинання полімерів підбираються таким чином, щоб спектр поглинання суміші був близьким до сонячного. Такі матеріали можна розглядати як об’ємні донорно-акцепторні (ДА) гетеропереходи.

7.6 Полімерні транзистори

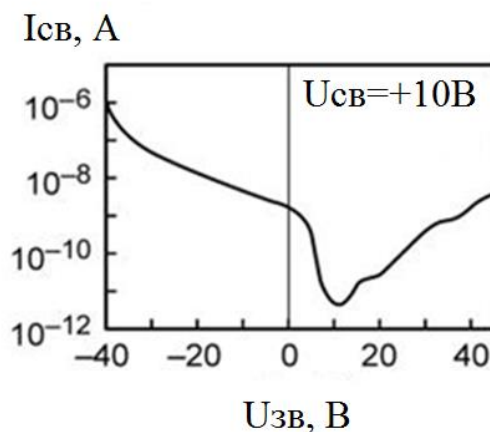
Перший польовий транзистор на основі ПА був створений 1980 р. Його структура та властивості наведені на рис. 7.5. Він містив неорганічні контакти, оксидний шар; напівпровідниковим шаром був транс-ПА p -типу.



а)



б)



в)

Рисунок 7.5 – Польовий транзистор на основі поліацетилену (а), його ВАХ (б) та спектр поглинання залежно від зміщення (в)

Зіставляючи ці характеристики з теоретичними, можна добути важливий параметр полімеру, що визначає його швидкодію, – рухливість інжекттованих носіїв (μ). Для першого транзистора значення μ були досить малі ($\mu \sim 10^{-4} - 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В с}$) і частота перемикання $\sim \mu/L^2$ (де L – довжина каналу) становила 100 кГц. Особливістю цього транзистора є його здатність модулювати оптичне пропускання (оскільки в процесі інжекції дірок виникає солітонна смуга поглинання).

У 1994 р. було створено повністю полімерний транзистор. Технологія його виготовлення дуже дешева й проста, вона основана на техніці *spin coating* – крапля полімерного розчину наноситься на підкладку, яка швидко обертається, формуючи тонку полімерну плівку. Далі застосовується або технологія друку, або фотолітографія. На рис. 7.6 зображений процес створення повністю полімерного транзистора на основі ПА та його характеристики [28].

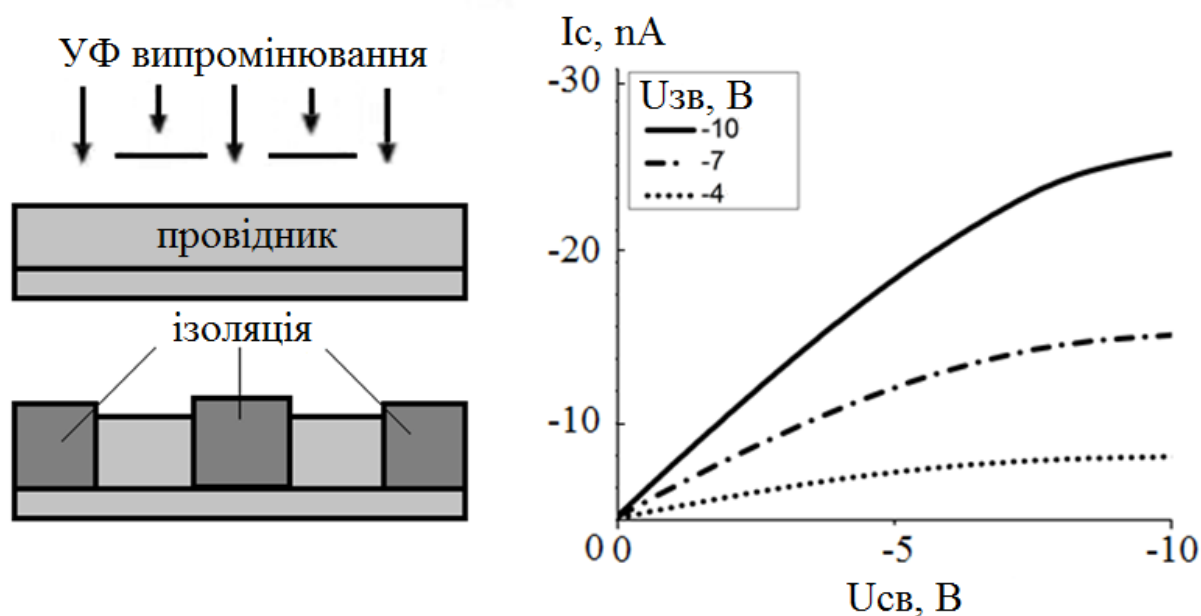


Рисунок 7.6 – Процес створення та властивості повністю полімерного транзистора на основі поліаніліну (PANI)

Провідний PANI нанесений на гнучку полімерну підкладку. Освітлення УФ-світлом крізь маску провідної плівки PANI змінює опір на 11 порядків і створює провідні шляхи в ізоляційній матриці, що використовуються як базовий і струмові електроди. Властивості на рис. 7.6 – залежності струму від напруги на струмових і базовому електродах для транзистора з довжиною каналу 1 мкм та рухливістю $\mu \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Властивості типові для польових транзисторів.

Особливістю зображеного на рис. 7.6 транзистора є те, що існує невеликий струм за умови нульової базової напруги.

Для збільшення рухливості та покращення властивостей транзисторів у цій самій технології використовують поєднання різних полімерів [24] (рис. 7.7). Політіофенвінілен (PTV) наноситься як напівпровідниковий шар (50 нм) та полівінілфенол (PVP) – як базовий діелектрик (250 нм).

Компанія *Philips* уже виготовляє повністю полімерний чип площею 27 мм² з мінімальним розміром деталей 5 мкм. Швидкість оброблення інформації за допомогою таких інтегральних схем становить 10–100 біт/с. Цей параметр наразі незначний, щоб використовувати такі схеми в комп'ютерах, але достатній для застосування в кодових замках, електронних ярликах для товарів у магазинах тощо.

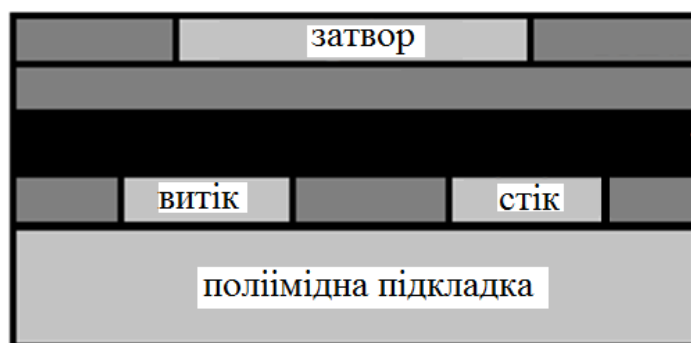


Рисунок 7.7 – Повністю полімерний транзистор

7.7 Органічні світлодіоди

Метою багатьох сучасних розробок у зазначеній сфері є створення недорогих кольорових дисплеїв і джерел освітлення. На цей час на освітлення (лампи розжарювання, флуоресцентні лампи) витрачається 20 % електроенергії. Світлодіоди (СД) мають змінити ситуацію, зберігаючи більшу частину електроенергії. СД можна зробити з неорганічних речовин (Si, GaAs, GaP, GaAs/AlGaAs), а також з органічних матеріалів (молекул та полімерів). На рис. 5.8 продемонстровано розвиток цих напрямів за останні роки (зростання ефективності перетворення електричної енергії у світлову, пов'язане з розвитком СД). Видно, що неорганічні СД на основі GaAs з'явилися на початку 60-х рр. і їх ефективність постійно зростає (що пов'язано з розвитком структур із квантовими ямами й точками). Органічні світлодіоди (ОСД, OLED) з'явилися відносно недавно [23, 25], але вже досягли ефективності перетворення, яку можна порівняти з найкращими неорганічними СД. Недоліками неорганічних СД є їх колір та ціна. Для освітлення потрібен білий колір, а суміш блакитних і помаранчевих СД не дає чисто білого кольору. Зараз ціна кожного люмена освітлення для червоних СД – 0,06 \$ та 0,2 \$ –

для білих СД. Зазначимо, що ціна освітлення флуоресцентними лампами становить 0,01 \$ за люмен. Перевагою ОСД є їх здатність випромінювати біле світло (підбирається відповідна суміш молекул, що випромінюють у різних ділянках спектра), а також низька ціна й можливість отримувати великі поверхні, покриті ОСД (світові панелі та стіни). Крім того, розвиток ОСД пов'язаний з їх можливим застосуванням у плоских кольорових дисплеях. Зокрема фірма «Кодак» повідомляє про дисплей з активною матрицею, що містить тонкоплівкові транзистори (полі-Si) та ОСД. Ці дисплеї виявляються більш тонкими й економічними, ніж рідкокристалічні.

Органічні світлодіоди можна поділити на два класи: органічні молекулярні СД (OMLED) та полімерні СД (PLED). Загалом обидва класи мають за основу органічні молекули, але терміном OMLED зазвичай позначають світлодіод, зроблений із малих органічних молекул (низькомолекулярних сполук), на відміну від PLED, виготовленого на основі високомолекулярних полімерів.

На рис. 7.8 можна побачити ефективність перетворення електричної енергії на світлову (лм/вт), пов'язану з різними джерелами випромінювання, починаючи від ламп розжарювання, люмінесцентних ламп, СД на базі гетеропереходів і квантових структур на GaAs, GaP та завершуючи OMLED та PLED.

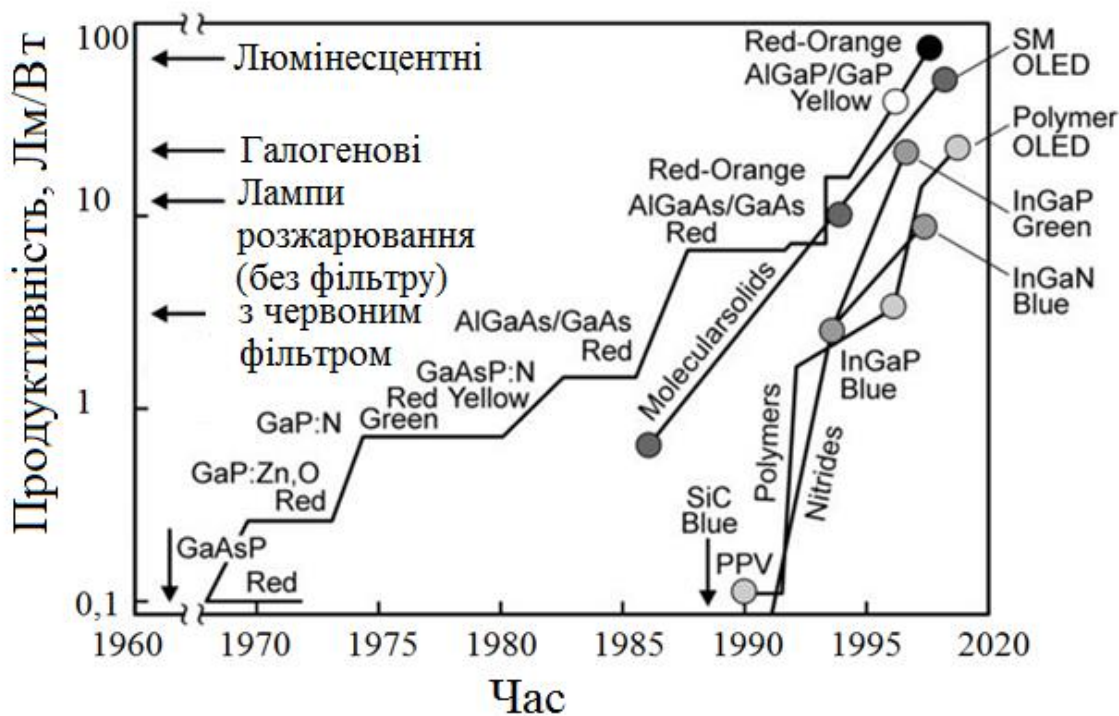


Рисунок 7.8 – Зростання ефективності перетворення електричної енергії в світлову (лм/вт), пов'язане з розвитком СД

7.8 Молекулярні світлодіоди

Та обставина, що органічні молекули можуть випромінювати світло, відома давно, можна згадати хоча б лазери на органічних молекулах-барвниках, де використовується їх фотолюмінесценція [8, 13, 23, 25]. Електролюмінесценція твердих плівок органічних молекул із контактами досліджувалася з 1969 р. (плівка антрацену завтовшки 1 мкм світилася за напруги 400 В).

Розвиток досліджень органічної електролюмінесценції припадає на 1980 р. і пов'язаний з роботами *Tang, Van Slyke*, які продемонстрували ефективну електролюмінесценцію вакуумно розпиленої плівки Alq_3 , розташованої між дірковим транспортним шаром ароматичного діаміну (TDP) та електронним транспортним шаром (PBD) [25] (рис. 7.9).

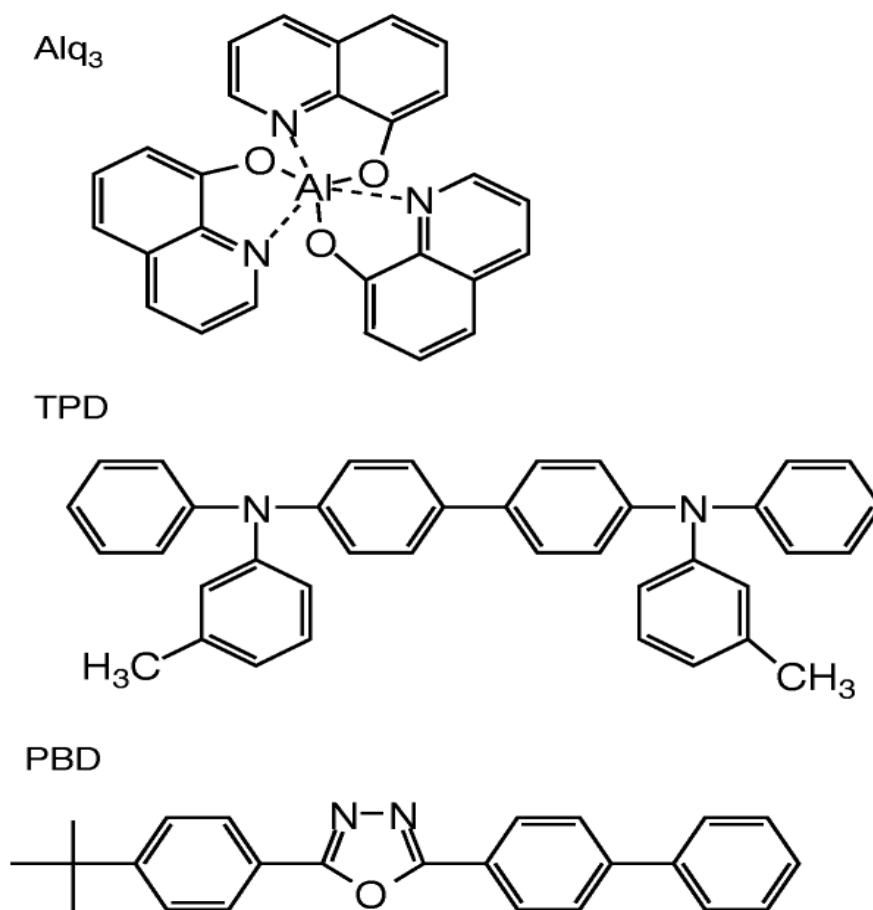


Рисунок 7.9 – Структура молекулярних сполук, що використовуються в OMLED

Alq_3 – випромінювальний шар, TDP – дірковий транспортний шар, PBD – електронний транспортний шар. Усі шари наносяться за допомогою вакуумного розпилення. Оксид індію-олова (ІТО) використовувався як прозорий

електрод із високою роботою виходу, що інжектує дірки, а шар Mg-Ag (або інші метали з малою роботою виходу) – як електрод, що інжектує електрони. У цій галузі зроблено дуже багато, особливо в Японії. Сучасні OMLED працюють за низьких напруг 2,5–3 В, мають зовнішній квантовий вихід кілька відсотків і яскравість 100 кд/м² (це досить для роботи в дисплеї).

Зонна структура одного з OMLED зображена на рис. 7.10. Alq₃ + барвник – випромінювальний шар, його товщина становить 20 нм, TAD – дірковий транспортний шар, Alq – електронний транспортний шар.

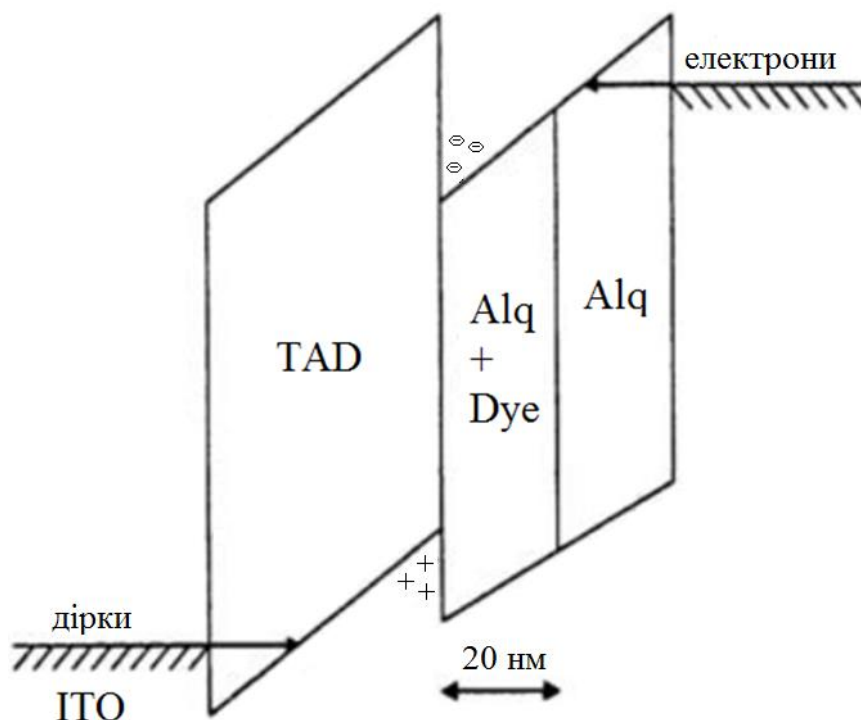


Рисунок 7.10 – Зонна схема багат шарового OMLED

Внутрішній квантовий вихід η такої системи визначається відношенням кількості фотонів, що виникають усередині приладу, до кількості електронів у зовнішньому ланцюзі.

$$\eta = \gamma r_s q,$$

де γ – відношення кількості утворених екситонів до кількості електронів у зовнішньому ланцюгу;

r_s – частина екситонів, що утворюють випромінювальний синглетний стан;

q – ефективність випромінювальної рекомбінації синглетних екситонів.

Беручи до уваги, що в спін-незалежних процесах екситон може бути сформований із триплетною та синглетною спіновою конфігурацією у відношенні 3:1, можна очікувати, що 75 % електронно-діркових пар сформують триплетні екситони, що не рекомбінують випромінювально. Тобто параметр r_s , а отже, весь внутрішній квантовий вихід обмежений 25 %.

Проте останнім часом з'явилися повідомлення, що в окремих полімерах процес рекомбінації виявляється спін-залежним, у цьому разі формуються переважно синглетні екситони. Стан екситону S відповідає антипаралельному розташуванню спінів, стан T – паралельному (рис. 7.11).

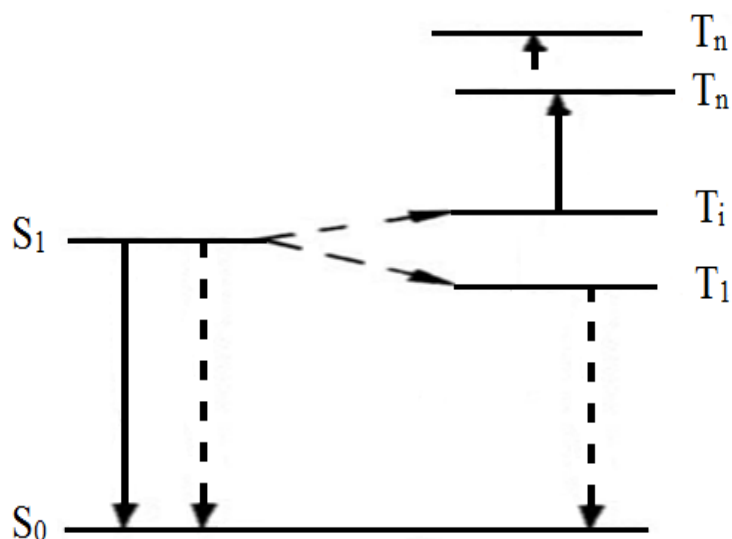


Рисунок 7.11 – Синглетний (S) і триплетний (T) стан екситону (суцільні лінії – екситон; суцільні лінії – випромінювальна рекомбінація; пунктир – безвипромінювальна рекомбінація)

7.9 Полімерні світлодіоди

Повідомлення про електролюмінесценцію спряжених полімерів уперше з'явилося 1990 р. Використовувалася структура прозорого електрода – ІТО/PPV/Al, напівпровідниковим полімером було обрано PPV [28]. Структура цього приладу та його зонна схема зображені на рис. 7.12. Видно, що умови для інжекції дірок у цьому разі хороші, хоча електронна інжекція відбувається важко через наявність деякого бар'єра (ΔE). Щоб полегшити інжекцію електронів, необхідно використовувати метал із меншою роботою виходу, наприклад Са.

На рис. 7.13 показаний спектр поглинання, фотолюмінесценції та електролюмінесценції для PPV.

Крім PPV, у PLED застосовується низка інших полімерів (серед них є і розчинні). На рис. 7.14 зображена їх структура, ділянка випромінювання та поперечний переріз PLED. Полімерні світлодіоди мають ефективність перетворення 4–20 % (що близько до відповідних параметрів кристалічних світлодіодів) та випромінюють у всьому видимому діапазоні, суміші полімерів можуть випромінювати біле світло.

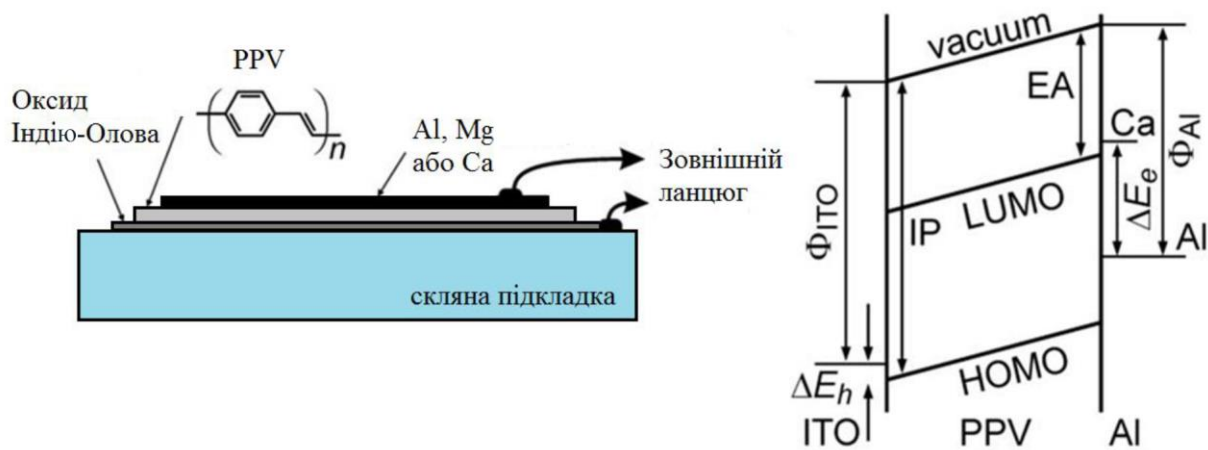


Рисунок 7.12 – Структура (а) та зонна схема (б) одношарового PLED. Нижня незаповнена молекулярна p -орбіталь PPV (LUMO) відповідає краю зони провідності, верхня заповнена (HOMO) – краю валентної зони

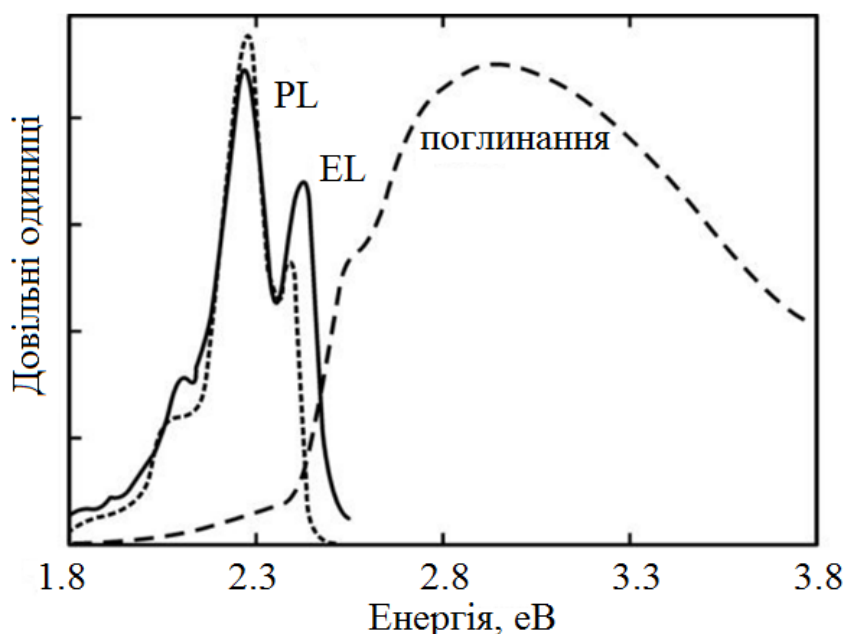


Рисунок 7.13 – Спектр поглинання, фотолюмінесценції PL та електролюмінесценції EL для PPV

На цей час розроблені дорожні знаки, що світяться, плоскі дисплеї в різних приладах. Незабаром, імовірно, стануть реальністю плоскі телевізори на основі PLED, внутрішні стіни приміщень, що світяться білим світлом і багато іншого.

Перелічимо підґрунтя великого комерційного потенціалу органічних СД (як молекулярних, так і полімерних):

- вони можуть бути зроблені швидко, дешево та в значних кількостях;
- за допомогою додавання барвників можуть працювати у всіх ділянках спектра;

- низька робоча напруга (до 10 В);
- широкий кут огляду (порівняно з РК-моніторами);
- швидка фотовідповідь (декілька мікросекунд);
- легкість конструкції;
- досить висока ефективність випромінювання.

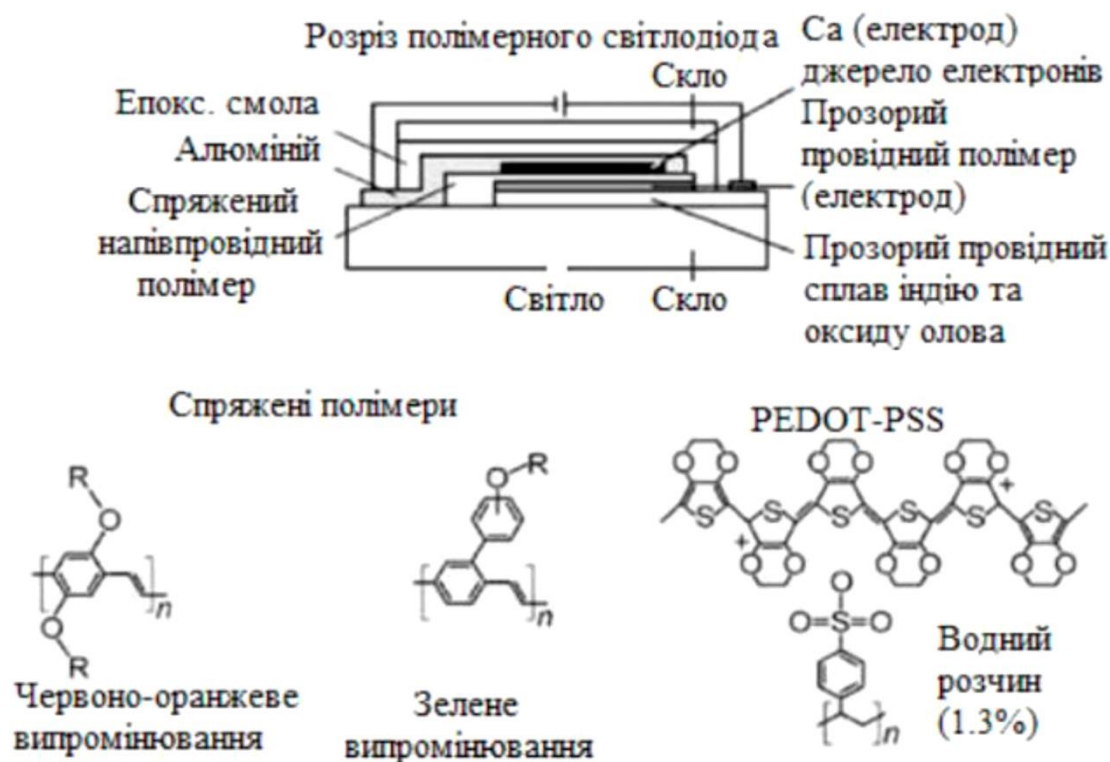


Рисунок 7.14 – Поперечний розріз (структура) PLED та полімери, що використовуються для створення СД

7.10 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Які напрями використання полімерних напівпровідникових матеріалів?
2. Високопровідні полімери для контактів.
3. Провідні полімери в літографії.
4. Особливості використання полімерів у акумуляторах.
5. Напівпровідникові полімери в ксерографії.
6. Чим розрізняються полімерні діоди?
7. Полімерні сонячні елементи. Найбільш ефективні матеріали.
8. Польовий транзистор на основі поліацетилену.
9. Спектр поглинання польового транзистора на основі ПА.

10. Транзистор на основі поліаніліну (ПАНІ). Структура.
11. Які полімери використовують як ізолятор і затвор у полімерному транзисторі?
12. Органічні світлодіоди.
13. Молекулярні світлодіоди.
14. Полімерні світлодіоди.
15. Порівняння ефективності молекулярних і полімерних OLED.

8 ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИМИ ТА ПІРОЕЛЕКТРИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

8.1 П'єзоелектричні та піроелектричні ефекти в органічних матеріалах

Для промислових, медичних та інших галузей значний інтерес становить можливість ефективного перетворення механічної та теплової енергії на електричну. Нині для цього широко використовують сегнетоелектричні кераміки, що дають змогу створити ефективні п'єзоелектричні та піроелектричні перетворювачі, генератори високої напруги за допомогою механічних навантажень, пристрої запалювання газу, акселерометри, лінії затримки, електромеханічні фільтри, генератори ультразвуку тощо.

У 1959 р. було виявлено [29], що способом застосування сильного електричного поля можна досягти сильного п'єзо ефекту в полікристалічному полівініліденфлюориді (ПВДФ): це було важливим кроком до розроблення полімерних електроактивних детекторів. ПВДФ – це сегнетоелектричний полімер, диполі якого можуть бути зорієнтовані зовнішнім електричним полем, до того ж ця поляризація зберігається деякий час. Відповідні плівки використовуються для створення електроакустичних перетворювачів, генераторів ультразвуку. П'єзоелектричні полімерні плівки згинаються і визначаються високою механічною міцністю. Крім того, вони мають низький акустичний імпеданс, порівняний з імпедансом рідин і біологічних тканин, малою діелектричною проникністю та великою стійкістю до вологого оточення. Завдяки цим властивостям ПВДФ має значну привабливість для створення гідрофонів та пристроїв УЗД у широкому діапазоні частот – від 20 кГц до 10 ГГц.

Упродовж 1970-х рр. ПВДФ був єдиним матеріалом такого типу. Нещодавно було виявлено, що сополімер вінілідену флюориду-трифлюороетилену (ВДФ-ТФЕ) має високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що дає найкращі перспективи для створення ультразвукових перетворювачів.

Для досягнення цієї мети були проведені інтенсивні дослідження мікроскопічної природи п'єзо- та піроелектричних властивостей аморфних і полікристалічних полімерів.

Відомо, що п'єзоелектричний і піроелектричний коефіцієнти у ПВДФ значно менші, ніж у сегнетоелектричних керамік. Однак у ПВДФ значно менша діелектрична константа. Унаслідок цього значення електричної напруги,

що виникає за умови того самого механічного навантаження, у полімеру виявляється вищим, ніж у сегнетоелектричних керамік. Це також стосується параметра піроелектричної якості. Крім того, близькість значень акустичного імпедансу для полімеру та води забезпечує краще акустичне узгодження в медичних і гідрофонічних застосуваннях.

Піроелектричні полімери зручно використовувати для створення спеціальних детекторів, таких як дешеві детекторні елементи та двовимірні пристрої відтворення. На основі ПВДФ створюються технології волоконних оптичних сенсорів, основаних на взаємодії світла й акустичних хвиль, що поширюються у волокнах.

П'єзоелектричні та піроелектричні ефекти пов'язані зі змінами власної поляризації діелектрика за умови незначних змін механічних напруг і температури. Матеріал може бути п'єзоелектриком, піроелектриком або сегнетоелектриком, якщо він має асиметричну кристалічну структуру, тобто якщо він не має центра інверсії. З 32 кристалічних класів симетрії тільки 20 не мають центра симетрії, і відповідні матеріали є п'єзоелектриками. Десять із цих класів мають єдину полярну вісь і виявляють спонтанну поляризацію, тобто є піроелектриками. Обмежена група піроелектриків є сегнетоелектриками, матеріал є сегнетоелектричним, якщо без електричного поля він має два або більше станів із різними орієнтаціями, перемикання між якими може здійснюватися електричним полем (рис. 8.1).

8.2 П'єзоелектричний ефект

У п'єзоелектричному матеріалі наявність пружної напруги (механічної сили) a призводить до появи електричної поляризації D . У першому наближенні індукована поляризація пропорційна силі – і це прямий п'єзоелектричний ефект.

Зворотний п'єзоелектричний ефект полягає в тому, що прикладаючи напругу до зразка п'єзоелектричного матеріалу, отримуємо зміну розмірів зразка, що пропорційна значенню зовнішньої напруги.

Для одновимірного випадку електрична поляризація D :

$$D = \varepsilon E + \beta \sigma,$$

де ε – діелектрична проникність;

E – напруженість електричного поля;

σ – значення пружних напруг;

β – п'єзоелектричний коефіцієнт.

У тривимірному випадку необхідно використовувати тензорні значення для опису D , E і σ .

Важливим параметром, що описує ефективність п'єзоелектричного перетворення, є константа електромеханічного зв'язку k : у цьому разі k^2 є відношенням частки електричної (механічної) енергії, перетвореної на механічну (електричну) енергію, до витраченої механічної (електричної) енергії. Типові значення для деяких керамічних матеріалів наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Основні п'єзоелектричні параметри неорганічних матеріалів

Параметр	Одиниця виміру	BaTiO ₃	LiNbO ₃
ϵ		1900	28
β	10^{-12} Кл·м ⁻¹	190	6
k		0,49	0,17



Рисунок 8.1 – Класифікація кристалічних матеріалів, що належать до п'єзоелектрика, піроелектрика та сегнетоелектрика

8.3 Піроелектричний ефект

Піроелектричний матеріал, як і сегнетоелектричний, має спонтанну поляризацію навіть за відсутності зовнішнього електричного поля. Оскільки поляризація означає наявність дипольного моменту, на межі зразка мають існувати деякі електричні заряди. Проте, оскільки зразок не міститься у вакуумі, з часом ці заряди виявляються заекранованими внаслідок прилипання

електризованих частинок пилу та інших зарядів, що є в повітрі. Тому спостерігати вдається, як правило, лише зміну зазначеної поляризації за умови зміни зовнішніх факторів, зокрема температури (звідси – «піроелектричний»).

Піроелектричний коефіцієнт ρ визначається як

$$\rho = \frac{\delta P_c}{\delta T},$$

де δP_c – приріст спонтанної поляризованості діелектрика, Кл/(К·м²);

δT – приріст температури, К.

Сегнетоелектричні матеріали розрізняються тим, що мають спонтанну поляризацію лише в «сегнетоелектричній» фазі за температури, нижчій за деяку температуру, яка називається температурою Кюрі.

У табл. 8.2 наведено приклади деяких піроелектриків.

Таблиця 8.2 – Основні піроелектричні параметри неорганічних матеріалів

Матеріал	Температура Кюрі, С	Діелектрична константа	Піроелектричний коефіцієнт, ρ за умови 25С (Кл · см ⁻² К ⁻¹)10 ⁻⁴
TGS	49	43–50	2,8...3,5
LiNbO ₃	1210	28	0,83
BaTiO ₃	120	1900	2,0

8.4 Піро- та п'єзоелектрики на основі полімерів

Існують кілька полімерів, у яких п'єзо- та піроелектричний ефекти починають виявлятися після формування сильним електричним полем. Однак досі найкращі результати досягнуті для полівініліденфториду (ПВДФ) та деяких його сополімерів (ВДФ-ТФЕ) [8, 14].

ПВДФ – полікристалічний полімер на основі мономера (CH₂-CF₂)_n, що має дипольний момент 7×10⁻³⁰ Кл/м у напрямку, перпендикулярному напрямку ланцюга. Якби можна було орієнтувати мономери-диполі ідеально паралельно, тоді була б імовірність досягти поляризації 0,1 Кл/м*. Однак ступінь кристалічності матеріалу близько 50 %, і поляризація, яка досягається, порядку 0,065 Кл/м, що підтверджує її дипольну природу. Отже, збільшення дипольного моменту полімеру сприяє покращенню його піро- та п'єзоелектричних властивостей. У цьому разі диполі мають вибудовуватись електричним полем, яке ще не приводить до пробую полімеру,

і зберігати вибудовану конфігурацію після вимкнення поля (остання досягається природним чином, оскільки розворот довгих молекул утруднений).

В α -фазі ланцюги упаковані таким чином, що їх дипольні моменти спрямовані протилежно один одному та загальний дипольний момент дорівнює нулю. За умови механічного витягування α -фази, якщо $T = 100$ С, формується β -фаза, яка має орторомбічну структуру. Хоча кожен кристаліт має дипольний момент, загальний дипольний момент дорівнює нулю через хаотичну орієнтацію кристалітів. За допомогою зовнішнього електричного поля досягається орієнтація всіх дипольних моментів та виникає певний напрямок поляризації, яка зберігається після вимкнення поля. Зауважимо, що піро- і п'єзоелектричні параметри полімерів нижчі, ніж у сегнетоелектричних керамік (табл. 8.3.) Їх перевагою, якщо порівнювати з кераміками, є незначна щільність, незначна діелектрична проникність і високі механічні напружки, що допускаються.

Таблиця 8.3 – Основні піро- та п'єзоелектричні параметри полімерів

Параметри	Полівінілхлорид	Nylon 11	PVDF	VDF-TFE
Густина	1,3	1,04	1,76	1,9
Діелектрична проникність	3,5	3,7	12	15–20
К			0,16	0,3
П'єзоелектричний коефіцієнт 10-12CN-1	0,7	0,26	28	30
Піроелектричний коефіцієнт $(\text{см}^{-2}\text{К}^{-1})10^{-6}$	0,1	0,5	4	4

Піро- та п'єзоелектричні ефекти спостерігалися також у полімерах на основі вінілідену-ціаніну та вінілацетату в аморфному стані. Аморфна структура робить ці полімери більш прозорими, що дає змогу розраховувати на електрооптичні застосування. Однак зазвичай параметри цих полімерів гірші, ніж у ПВДФ та його сополімерів (ВДФ-ТФЕ).

Необхідно шукати нові матеріали з механічною міцністю полімерів та параметрами, порівняними з параметрами сегнетоелектричних керамік, для застосування в сенсорах мікро- та наномасштабних розмірів. Для цього, зокрема, кераміки вводять у полімерні матриці, тобто створюються композитні матеріали.

8.5 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Полімерні п'єзоелектричні та піроелектричні матеріали.
2. П'єзоелектричний ефект. У чому полягає прямий та зворотний ефекти?
3. Що таке константа електромеханічного зв'язку?
4. Порівняння п'єзоелектричних параметрів органічних і неорганічних речовин.
5. Піроелектричний ефект.
6. Що показує піроелектричний коефіцієнт?
7. Основні піро- та п'єзоелектричні параметри полімерів.

9 ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ

9.1 Роль рідких кристалів у електроніці

Технології рідкокристалічних дисплеїв широко використовуються вже понад 60 років, але й досі активно вдосконалюються та залишаються одним із перспективних напрямів систем відтворення інформації. Хоча рідкі кристали (РК) були відомі хімікам ще з 1888 р., але тільки з 1960-х рр. почалося їх практичне застосування (екрани годинників і калькуляторів). У 1990 р. Де Жен отримав Нобелівську премію за теорію рідких молекулярних кристалів.

Рідкі кристали зробили революцію в електроніці [30], забезпечивши перехід від важких і габаритних електронно-променевих трубок до тоненьких і легких дисплеїв для телевізорів, моніторів комп'ютерів, а також як візуальні термодатчики (зміна кольору від температури) тощо.

9.2 Різновиди рідких кристалів

Терміном «рідкий кристал» (РК) позначається мезофаза між твердим станом і рідким ізотропним станом, водночас мезофаза зберігає фундаментальні властивості, притаманні двом станам матерії. РК, з одного боку, має плинність як ізотропна рідина, з іншого – зберігає певний порядок у розташуванні молекул (як кристал). Схематично процес переходу твердого тіла в рідину за умови нагрівання (розплавлення) можна подати так: тверде тіло (тривимірна речовина), мезофаза (одно-, двовимірна речовина), рідина (ізотропна речовина).

В окремих випадках мезофаза виявляється стабільною в широкій ділянці температур, зокрема кімнатній, тоді говорять про РК.

Існує три основні типи рідких кристалів: смектики, нематерики та холестерики [3]. Зазначені типи РК утворюються переважно стрижневими молекулами, сферичні молекули утворюють інший тип РК – дискотики (рис. 9.1 та 9.2).

Смектики виходять із шаруватих кристалів, у яких зберігається певний порядок усередині шарів або між шарами, проте шари вільно переміщуються один щодо одного (рис. 9.2). Розрізняють близько 12 типів фаз смектиків.

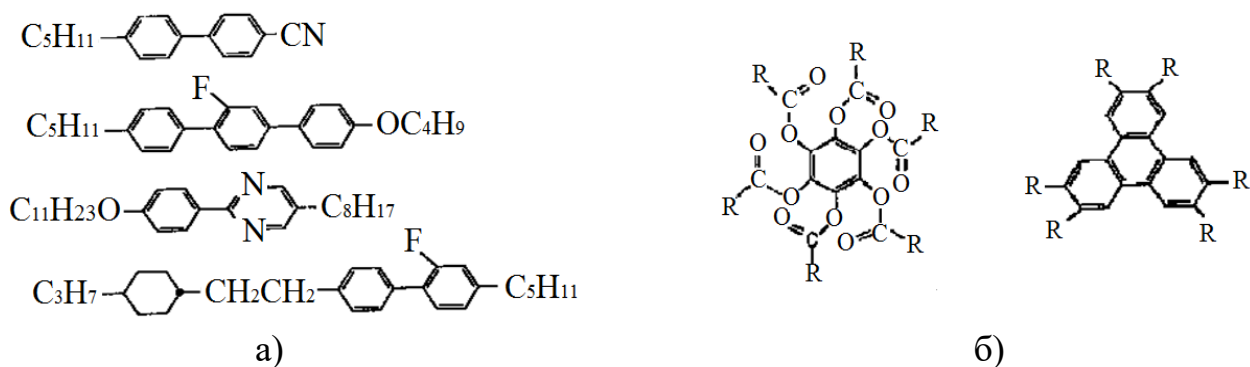


Рисунок 9.1 – Хімічна структура молекул, що утворюють рідкі кристали:
 а – стрижневі молекули, що утворюють РК, – смектики та нематика;
 б – молекули, що утворюють РК, – дискотики

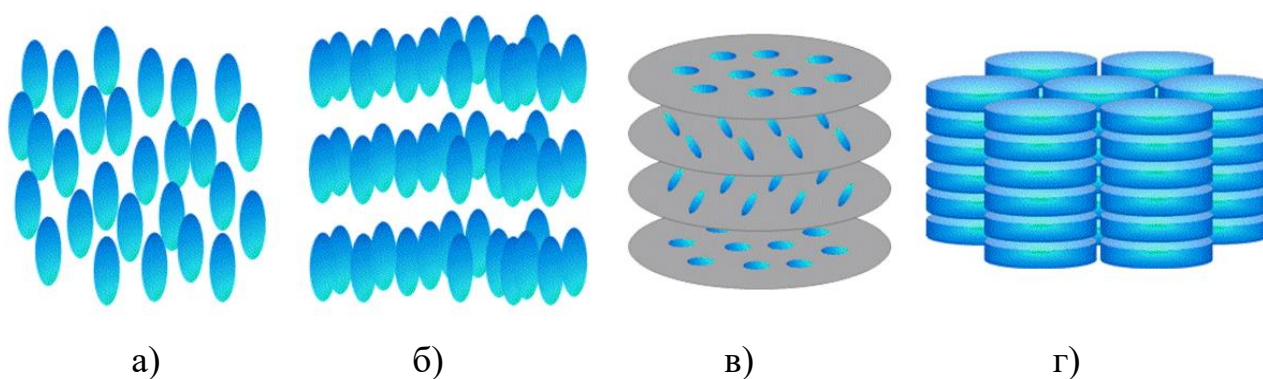


Рисунок 9.2 – Типи рідких кристалів:
 а – нематик; б – смектик; в – холестерик; г – дискотик

Нематики – більш плинна фаза РК не має шарів, а має тільки переважний напрямок (директор), у якому розташовані довгі осі молекули (рис. 9.2, а). Колоноїдальний дискотик (рис. 9.2, в) також може належати до смектиків.

На особливу увагу заслуговують холестерики, що отримали назву від холестеролу (першої з відкритих сполук цього типу) [30]. Така молекула має оптичну вісь, навколо якої може повертатися директор. Кожен зріз холестерика має молекулярну будову, типову для нематика (з одним напрямком директора), у процесі переходу від одного шару до іншого директор поступово обертається, створюючи унікальну спіральну структуру (рис. 9.3). Показано оптичну вісь молекули, напрямок директора та крок гвинта p (відстань, на якій директор повертається на 360°).

Часто ці довжини хвиль розташовуються у видимому діапазоні. Важливою властивістю холестерика є залежність кроку гвинта від температури, тобто залежність довжини хвилі відбитого світла від температури. Більш високі температури відповідають блакитному кольору, нижчі – червоному. У певному

діапазоні температур ця зміна може бути оберненою. Ці матеріали використовуються як термометри, чорнила, що змінюють колір, для створення термічної карти різних об'єктів, наприклад мікросхем.

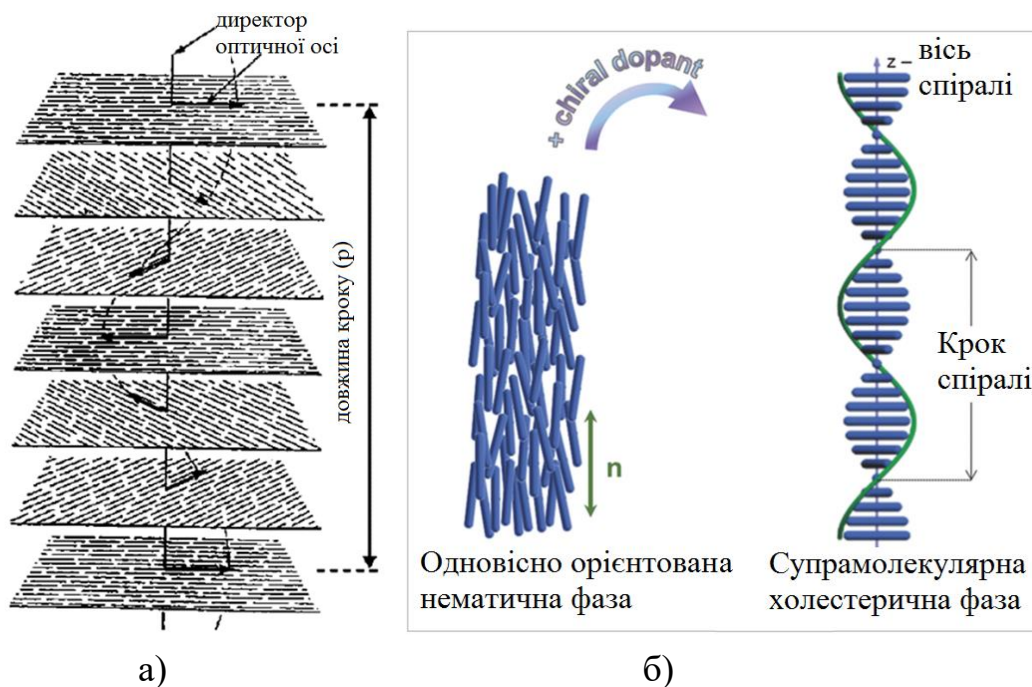


Рисунок 9.3 – Спіральна структура нематика (а) та холестерика (б)

Довжина хвилі світла, що відбивається від РК холестерика,

$$\lambda = np,$$

де n – коефіцієнт заломлення.

9.3 Рідкокристалічні системи відображення інформації

Незважаючи на значну кількість можливих застосувань РК, основне їх використання пов'язане з електрооптичними (ЕО) приладами. Для таких застосувань необхідно, щоб РК (зазвичай нематик) мав чотири необхідні властивості, а саме:

- поверхневе впорядкування;
- переорієнтацію директора електричним полем або діелектричну анізотропію;
- обертання площини поляризації світла або оптичну анізотропію;
- орієнтаційну еластичність (здатність молекул до різних поворотів).

Розглянемо всі властивості більш докладно.

Поверхневе впорядкування означає певний порядок розташування молекул. Зазвичай ЕО-дисплей є скляною кюветою завтовшки менше ніж 20 мкм, де розміщено РК. Напрямок директора РК може бути заданий

обробкою поверхонь кювети таким чином, щоб молекули РК вишикувалися в певному напрямку паралельно площині кювети або перпендикулярно до неї. Один із способів оброблення поверхні полягає в нанесенні на неї тонкого шару твердого полімеру й подальшого натирання його в одному напрямку.

Діелектрична анізотропія РК може бути записана як різниця діелектричної проникності в напрямку, паралельному директору $\epsilon_{\text{пар}}$ та перпендикулярному йому $\epsilon_{\text{перп}}$:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{пар}} - \epsilon_{\text{перп}}.$$

Якщо директор шикуюється паралельно полю, тоді $\Delta\epsilon > 0$.

Оптична анізотропія пов'язана з анізотропією коефіцієнта заломлення n або двопронезаломлення. Це означає, що матеріал має два значення n для напрямків поляризації світла паралельно директору та перпендикулярно до нього, різниця між ними $\Delta n = n_{\text{пар}} - n_{\text{перп}}$ є мірою оптичної анізотропії. Для роботи РК-дисплея ця величина має бути понад 0,2.

Орієнтаційна еластичність необхідна для забезпечення повороту молекул у процесі застосування електричного поля та повернення їх у вихідне положення після вимкнення поля. Ця властивість описується еластичними константами нахилу, закручування та вигину: K_{11} , K_{22} і K_{33} .

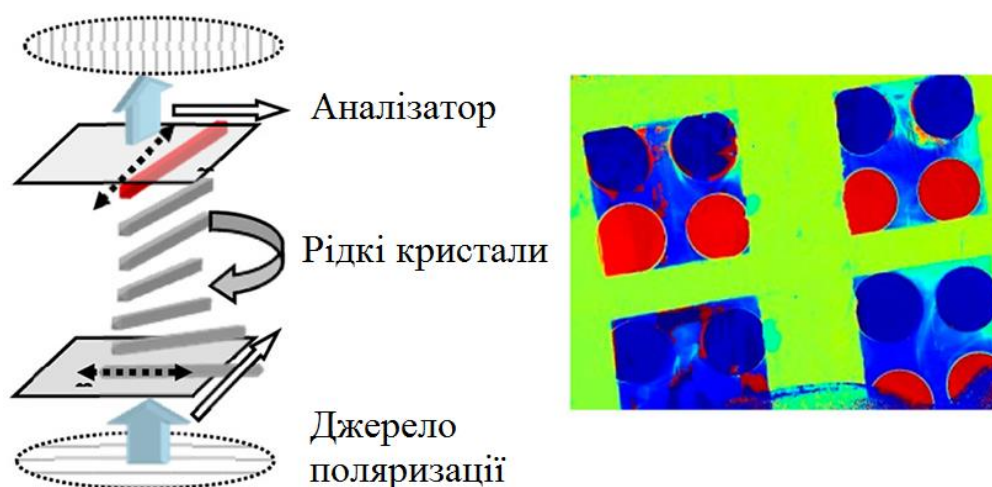


Рисунок 9.4 – Обертання площини поляризації в РК-кюветі

Завдяки різним орієнтаціям директора (спочатку за допомогою поверхневого впорядкування, потім – зовнішнього електричного поля) можна сконструювати найпростіший ЕО-прилад. У цьому разі верхню та нижню поверхню кювети натирають у перпендикулярних напрямках, так що директор РК повертається від верхньої частини кювети до нижньої на 90° , таким чином обертаючи площину поляризації (рис. 9.4). Контраст зображення досягається

за допомогою схрещених поляроїдів, у яких цей осередок має світлий вигляд. Якщо тепер прикласти електричне поле, директор молекул РК вибудовуватиметься паралельно до поля, обертання площини поляризації зникне, і світло в схрещених поляроїдах припинить проходити (рис. 9.5). Напруга, необхідна для повороту директора, становить зазвичай 2...5 В і визначається діелектричною анізотропією та еластичними константами.

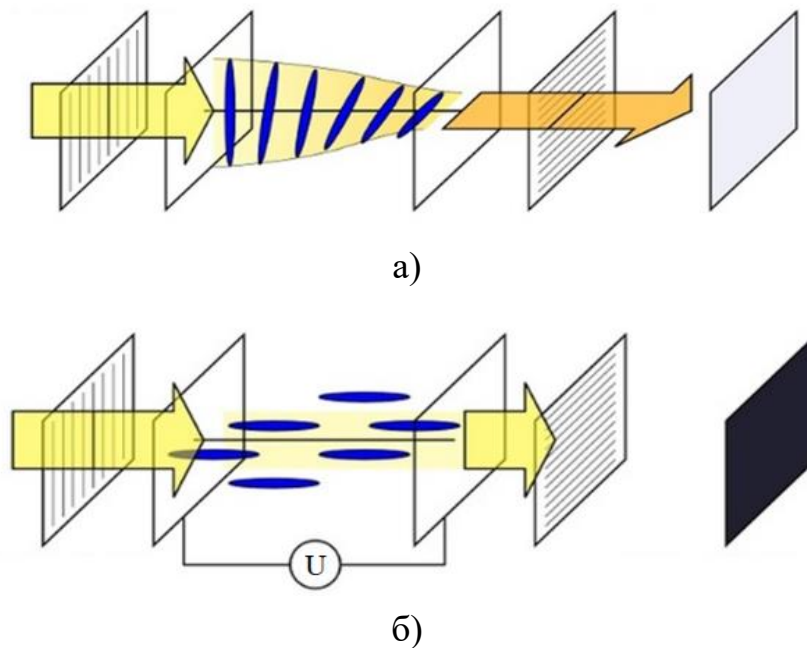


Рисунок 9.5 – Проходження світла крізь РК-комірку в схрещених поляроїдах без напруги та з напругою:
а) напруги немає; б) напруга є

Важливо, що дія електричного поля пов'язана з дипольним моментом молекули й тому залежить від напрямку поля. Це дає змогу використовувати для керування змінне поле (постійне поле може призводити до накопичення зарядів на електродах і виходу приладу з ладу). Важливим параметром є час повернення РК у вихідний стан після вимкнення поля, воно визначається поворотом довгих молекул і становить 30...50 мс. Такого часу досить для роботи різних дисплеїв, але він значно перевищує час, необхідний для роботи телевізійних екранів.

Як можна побачити на рис. 9.6, РК-дисплей має кілька шарів, де ключову роль відіграють дві панелі, виготовлені з дуже чистого скляного матеріалу, – так звані субстрати або підкладки. Шари, власне, і містять тонкий шар рідких кристалів між собою. На панелях є борозенки, що спрямовують кристали, спонукають їх зайняти спеціальну орієнтацію. Борозни розташовані

таким чином, що вони паралельні на кожній панелі, але перпендикулярні між двома панелями.

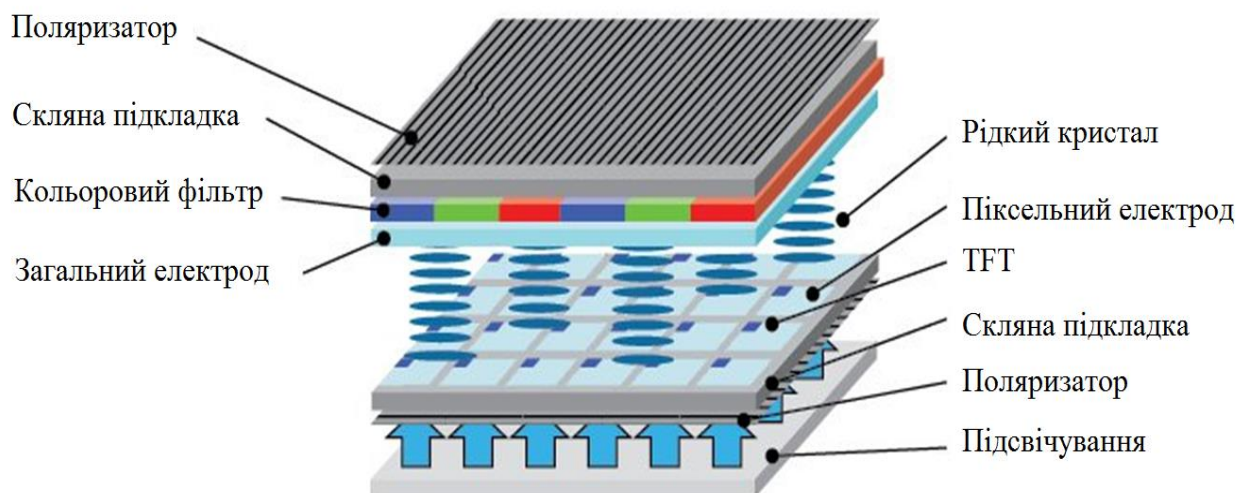


Рисунок 9.6 – Конструкція комірки РК-дисплея

Поздовжні борозенки виникають унаслідок розміщення на скляній поверхні тонких плівок прозорого пластику, який потім спеціальним чином обробляється. Стикаючись з борозенками, молекули в рідких кристалах орієнтуються однаково в усіх осередках. Дві панелі розташовані дуже близько одна до одної. Зверху та знизу вміщено дві поляризаційні плівки.

Для підсвічування зазвичай застосовується газорозрядна лампа, або світлодіодна матриця. Іноді дисплеї, наприклад дисплеї годинника, працюють у відбитому світлі. Для подачі інформації на скляні панелі наноситься напівпрозорий шар ІТО як електрод. Електроди наносяться у вигляді точок або сегментів, на які подається відповідна напруга (рис. 9.7).

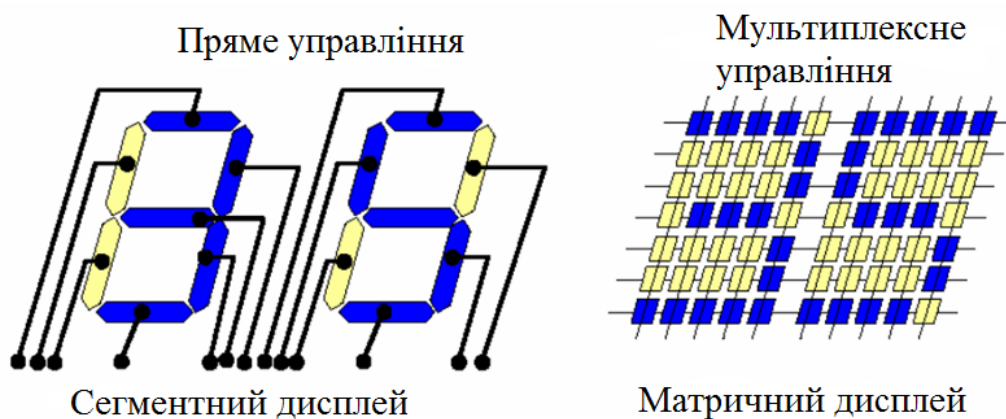


Рисунок 9.7 – Розташування елементів цифрового семисегментного та матричного РК-дисплея

Якщо розташувати значну кількість електродів, що створюють різні електричні поля в окремих місцях екрана (комірки), з'явиться можливість за умови правильного керування потенціалами цих електродів відтворювати на екрані літери та інші елементи зображення. Електроди можуть мати будь-яку форму, необхідну для відтворення цифри, літери, малюнка. Технологічні здобутки дали змогу досягти їх розмірів до 0,3 мкм, відповідно на одній і тій самій площі екрана можна розташувати більше електродів, що збільшує роздільну здатність монітора й уможливили відтворення навіть складних зображень у кольорі. Колір отримують унаслідок використання трьох фільтрів, що виділяють із випромінювання джерела білого світла три основних компоненти. Завдяки комбінації трьох основних кольорів для кожної точки або пікселя екрана можна відтворити будь-який колір.

Перші РК-дисплеї були дуже маленькими, близько 8 дюймів по діагоналі, тоді як тепер вони досягли 17-дюймових розмірів для використання в ноутбуках, а для настільних комп'ютерів і телевізорів виробляють дисплеї з діагоналлю 50 дюймів і більше.

Технологія створення РК-дисплеїв, описана вище, не може забезпечити швидку зміну інформації на екрані. Зображення формується рядок за рядком способом послідовного підведення керуючої напруги на окремі осередки, що робить їх прозорими. Такий дисплей має чимало недоліків щодо якості, оскільки зображення не відтворюється плавно й тремтить на екрані. Маленька швидкість зміни прозорості кристалів не дає змогу правильно відтворити рухомі зображення. Для розв'язання частини наведених вище проблем застосовують спеціальні технології.

9.4 Дисплеї з активною матрицею

Кращих результатів щодо стабільності, якості, роздільної здатності, гладкості та яскравості зображення можна досягти, якщо застосовувати екрани з активною матрицею, що коштують дорожче. В активній матриці (*active matrix*) використовуються окремі підсилювальні елементи для кожного осередку екрана, що компенсують вплив ємності осередків і дають змогу значно зменшити час перемикання їх прозорості.

Функціональні можливості РК-моніторів з активною матрицею майже такі самі, як у дисплеїв із пасивною матрицею. Різниця полягає в матриці електродів, що керує осередками рідких кристалів дисплея. У разі пасивної матриці різні електроди отримують електричний заряд циклічним методом

за умови строкового оновлення дисплея, а внаслідок розряду ємностей елементів зображення зникає, оскільки кристали повертаються до своєї початкової конфігурації. У разі активної матриці до кожного електрода додано запам'ятовувальний транзистор, що може зберігати цифрову інформацію (двійкові значення 0 або 1), і внаслідок цього зображення зберігається доти, доки надійде інший сигнал (рис. 9.8).

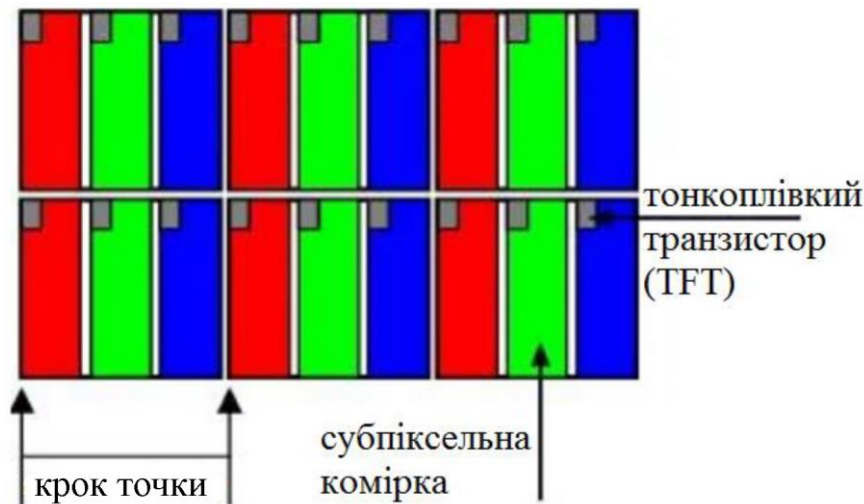


Рисунок 9.8 – Активна матриця дисплея з тонкоплівковими транзисторами

Запам'ятовувальні транзистори мають виготовлятися з прозорих матеріалів, що дасть змогу світловому променю проходити крізь них. Отже, транзистори можна розташовувати на тильній частині дисплея, на скляній панелі, що містить рідкі кристали. Для цього використовуються тонкоплівкові транзистори (TFT).

Це ті елементи, що керують зміною напруги, за допомогою яких контролюється кожен піксель на екрані. Тонкоплівковий транзистор справді дуже тонкий, його товщина становить 0,1...0,01 мкм. У перших TFT-дисплеях, які з'явилися 1972 р., використовувався селенід кадмію, що має значну рухливість електронів і підтримує високу щільність струму, але з часом був здійснений перехід на аморфний кремній (*a-Si*), а в матрицях із високою роздільною здатністю застосовується полікристалічний кремній (*p-Si*). Технологія створення TFT дуже складна, водночас є труднощі з досягненням прийняттого відсотка придатних виробів через те, що кількість використаних транзисторів дуже велика. Зауважимо, що монітор, який може відтворювати зображення з роздільною здатністю 1280×720 пікселів у режимі HD і лише з трьома кольорами, має 2,76 млн окремих транзисторів. Виробники встановлюють норми на граничну кількість транзисторів, які можуть бути неробочими на РК-панелі.

Піксель на основі TFT влаштований таким чином: у скляній пластині один за одним інтегровано три кольорові фільтри (червоний, зелений та синій). Кожен піксель є комбінацією трьох кольорових осередків або субпіксельних елементів. Це означає, наприклад, що в дисплеї, що має роздільну здатність 1280×1024 , існує 3840×1024 транзистора та субпіксельного елемента. Розмір точки (пікселя) для 15,1-дюймового дисплея TFT (1024×768) приблизно дорівнює 0,0188 дюйма (або 0,3 мм), а для 18,1-дюймового TFT дисплея – близько 0,011 дюйма (або 0,2 мм). Останнім часом з'явилися повідомлення про виготовлення повністю полімерного пікселя, транзистор також може бути зроблений з полімеру.

9.5 Сегнетоелектричні дисплеї

Незважаючи на широке застосування дисплеїв з активною матрицею на основі нематичних РК, вони мають важливий недолік – тривалий час релаксації (час повороту директора РК після вимкнення електричного поля). Існує принципово інша технологія для виготовлення плоских дисплеїв, що швидко перемикаються. Вона основана на застосуванні сегнетоелектричних рідкокристалічних смектиків. На перший погляд, здається дивним, що для створення швидких приладів використовується більш в'язка (якщо порівнювати з нематиком) смектична фаза РК. Молекули такого смектика мають дипольний момент і розташовані шарами. У кожному шарі вони нахилені під однаковим кутом до площини шару (рис. 9.9). Одноманітний кут нахилу виникає внаслідок взаємодії диполів молекул – наявності сегнетоелектричної фази. Додаток електричного поля може змінити напрямок диполів на протилежний – і, відповідно, зміниться кут нахилу молекул.

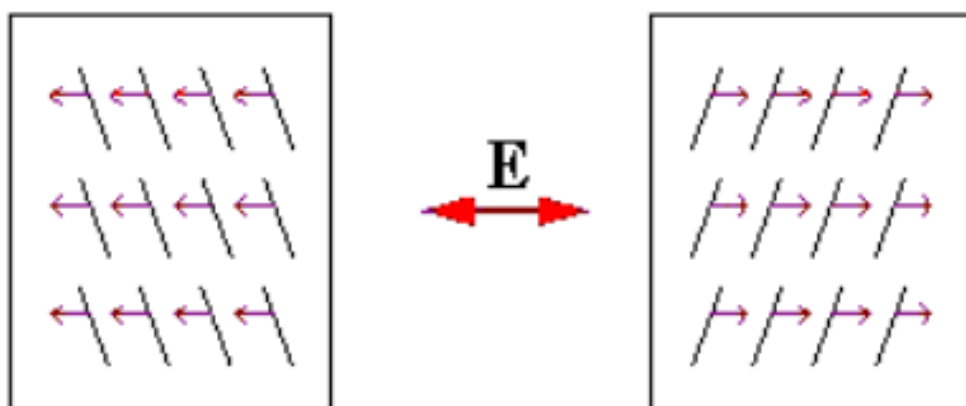


Рисунок 9.9 – Шар молекул-смектиків у сегнетоелектричній фазі залежно від напрямку електричного поля

Отже, у шарі молекул є дві можливі орієнтації диполів і самих молекул (без електричного поля та з ним) (рис. 9.9). У сегнетоелектричному дисплеї попередньо поляризатори світла встановлюються так, щоб світло не проходило (один – паралельно напрямку директора молекул, інший – перпендикулярно). Після застосування електричного поля диполі молекул повертаються паралельно полю, а директор молекул розвертається на деякий кут Θ щодо поляризатора, у цьому разі світло починає частково проходити крізь структуру. Час повороту молекул у цьому разі досить малий, приблизно 1 мкс, що на 2–3 порядки менший від часу повернення молекул у нематичній фазі. Японські електронні компанії вже розробили телевізійні екрани на основі РК-сегнетоелектриків.

9.6 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Яку роль відіграло впровадження рідких кристалів у електроніку?
2. Типи рідких кристалів.
3. Спіральна структура нематиків та холестериків.
4. Властивості, необхідні для використання рідких кристалів у дисплеях.
5. Обернення площини поляризації в РК-комірці.
6. Як працює комірка РК-дисплея?
7. РК-дисплеї з активною матрицею.
8. Яка побудова і яке призначення TFT-транзистора?
9. Сегнетоелектричні дисплеї.

10 ВИКОРИСТАННЯ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

10.1 Особливості іонної імплантації

Вплив іонної імплантації на структуру та склад полімеру є складним комплексом фізичних і хімічних процесів і явищ, що передбачає взаємодію іонів, які налітають, з багатоатомною мішенню, а також радіаційні та піролітичні процеси трансформації полімерної матриці [31–33]. Характеристики цих явищ залежать від переданої полімеру під час імплантації енергії, складу та структури самого полімеру, взаємодії його з навколишнім середовищем до та після іонної імплантації тощо. Основною особливістю процесу імплантації полімерів є висока щільність енергії, що передається зразкам, до того ж ця енергія виділяється в незначному обсязі вздовж треку руху іона за дуже короткий час (10^{-14} – 10^{-15} с). Найчастіше енергії, що передається полімерній матриці, досить для масового розриву хімічних зв'язків. Це створює передумови для глибокої модифікації опроміненого матеріалу та супроводжується радикальною розбудовою хімічних зв'язків.

10.2 Взаємодія іонів із полімерною мішенню

Іонно-індуковані процеси, що протікають у полімерних матеріалах, залежать від двох принципово різних механізмів передачі енергії від імпантованих іонів полімеру, що відбувається внаслідок *електронного* та *ядерного гальмування* [31].

Залежно від енергії та маси прискорених частинок, а також порядкового номера атомів речовини переважатиме один з видів гальмування. За умови низьких енергій імплантації переважають процеси передачі імпульсу та енергії іонів атомам мішені, що спричиняє утворення фононів і радіаційних дефектів. Відповідно, можна говорити про домінування *ядерного гальмування*.

Ядерні зіткнення зазвичай пов'язані з перенесенням значної енергії та імпульсу (під час зіткнення приблизно рівних за масою іона та атома практично вся енергія передається атому). Типовий час бінарної взаємодії іона з атомом становить близько 10^{-17} – 10^{-16} с. Взаємодіючий атом вибивається із положення рівноваги в полімерному ланцюжку, внаслідок чого він рухається в об'ємі речовини та взаємодіє з іншими атомами доти, доки не розсіється

вся енергія, отримана під час першого зіткнення. Унаслідок такого процесу впродовж 10^{-8} – 10^{-7} с у деякій ділянці речовини з'являються каскади зіткнень із розмірами приблизно 10 нм. Ця ділянка має високу щільність дефектів і розташована на глибині, що відповідає кінцевій ділянці пробігу іона. У цьому разі в полімерах виникають незворотні дефекти, наприклад розщеплення полімерного ланцюжка, утворення низькомолекулярних фрагментів і радикалів. Приблизно за 100 пс після проходження іона дефекти, що утворилися, частково рекомбінують або релаксують і локалізуються в межах іонного треку.

Наслідком ядерних зіткнень і пов'язаних із ними каскадних явищ може стати десорбція або розпилення атомів і, можливо, навіть молекулярних фрагментів із поверхні зразка. Це явище стає суттєвим за умови дуже високих (понад 10^{17} см⁻²) доз імплантації полімерів та використання важких іонів.

У разі високих енергій імплантації переважає передача енергії електронам атомів мішені, що спричиняє збурення останніх та іонізації, а також до вторинних процесів, таких як розрив хімічних зв'язків та утворення латентних треків.

Електронні взаємодії є найбільш значущими на початковій ділянці шляху іона. Перенесення енергії з місця взаємодії приводить до збурення електронів сусідніх частин полімерного кола. Ефективна довжина перенесення енергії залежить від молекулярної структури полімеру, наявності делокалізованих π -електронів, кількості кон'югованих систем і зв'язків. Вторинні електрони викликають подальше збурення та іонізацію речовини, а також розвиток каскадів, так званих *пенамбр*, з розміром 10...100 нм. Оскільки щільність енергії, що виділяється об'ємом пенамбри, принципово менша, ніж у ядрі треку, то процеси, що протікають у пенамбрі, можна розглядати як чисто радіаційні, без урахування термічних.

Унаслідок процесів ядерного та електронного гальмування вздовж шляху проходження іона в полімері утворюється порушена ділянка. Ядро ділянки визначається високою густиною структурних дефектів, нижчою щільністю матеріалу (якщо порівнювати з немодифікованим полімером) і має назву «*латентний трек*». Радіус треку залежить від умов імплантації та зазвичай становить кілька нанометрів. Унаслідок досягнення певного дозового навантаження поверхня зразка виявляється повністю заповненою треками, і подальша імплантація здійснюється в полімер, що вже зазнав первинної модифікації. Отже, доцільно розрізнити два режими імплантації:

- режим *одиначного треку*, коли треки, що утворюються в полімерній матриці, не взаємодіють між собою;
- режим *перекриття треків*.

Кожному з цих режимів відповідають певні процеси зміни структури полімерів.

10.3 Зміна структури та складу полімерів у процесі імплантації

Установлення докладних механізмів реакцій, що протікають у полімерній мішені в умовах іонної імплантації, є складним завданням, оскільки ключові процеси в іонному треку розвиваються в субпікосекундному діапазоні часу, а складний характер взаємодій між іонами, що налітають, та полімерною мішенню призводить до протікання цілої низки паралельних ефектів [32]. Тому обмежимося розглядом загальної картини та основних закономірностей процесів структурних змін у полімері під час іонного бомбардування.

У розгляді термічного складника процесу модифікації полімерів в умовах іонної імплантації мається на увазі інтенсивне *локальне нагрівання* поблизу треку іона, а не об'ємний розігрів опромінюваної мішені, який спричинив би наслідки, що мало відрізняються від звичайного вакуумного піролізу. Щоб не допустити піролітичної деградації полімеру під час іонного опромінення, величина іонного струму підтримується досить низькою.

Найбільш суттєвими параметрами іонних пучків, що визначають функцію джерела, є *тип іона, інтегральний струм у пучку, однорідність розподілу щільності струму в поперечному перерізі пучка, енергія та енергетичний розкид іонів*. За умови ядерного гальмування іонів атоми мішені можуть бути переведені в стан з великими амплітудами коливань довкола положення рівноваги. Отримана кінетична енергія потім передається гратці. Зростання локальної енергії може бути інтерпретовано як зростання температури, а розсіювання енергії – як теплоперенесення. Цю ділянку каскаду зіткнень називають термічним піком, або тепловим клином.

У разі імплантації полімерів ядро треку виявляється розігрітим до високих температур. Зокрема, для імплантованих в різні полімери іонів з енергією, що лежить у діапазоні 100 кеВ – 1 МеВ, оцінки її величини дорівнюють приблизно 10^4 К. Зазвичай зниження температури до рівня температури мішені, що встановлюється під час імплантації, відбувається за 10^{-10} – 10^{-9} с.

Наслідком імплантації полімерів є їх деградація, обумовлена, крім термічних процесів, модифікацією хімічних зв'язків. Тут необхідно виокремити два основні первинні процеси:

- розривання молекулярних полімерних ланцюжків (фракціонування);

– розгалуження з утворенням вільних радикалів, що, замикаючись, утворюють поперечні зв'язки (зшивка).

Інтенсивність процесів фракціонування або розгалуження тісно пов'язана з типом полімеру. Так, наприклад, для поліізобутилену найбільш властивим є розрив (деструкція) молекулярних ланцюгів, тоді як у поліетилену або полістиролу зшиваються поперечні зв'язки.

У розгляді хімічних перетворень, що відбуваються під час іонної імплантації, необхідно регламентувати, у межах яких взаємодій – електронних чи ядерних – передається енергія від імплантованих іонів полімерної матриці. Ядерні зіткнення супроводжуються прямим розривом хімічних зв'язків, тоді як електронні взаємодії приводять до збурення фрагментів макромолекули. Якщо взяти до уваги наявність слабких зв'язків у полімерних макромолекулах і можливість міграції збуреного стану за час життя (приблизно 10^{-12} с) на значну відстань, можна дійти невтішного висновку, що в процесі електронного гальмування також може відбуватися розрив хімічних зв'язків. Очевидно, що в разі ядерного механізму передачі енергії розрив хімічних зв'язків носитиме масовий, переважно статистичний характер, тоді як руйнування протяжних електронних систем із високим рівнем делокалізації в умовах електронного гальмування буде виражено селективним і спрямованим насамперед на деструкцію місткових зв'язків та трансформування функціональних груп.

Кінетична енергія, що передається атомам мішені внаслідок взаємодії з іонами, що налітають, і змішаними атомами (як вторинними бомбардувальними частинками), може призвести до різкого підвищення температури. Оскільки коефіцієнти температуропровідності в полімерах незначні, то в умовах високих температур та деградації хімічних зв'язків відбуватиметься явище радіолізу. Це супроводжується вторинним ефектом дегазації, а саме виходом з радіаційно-пошкодженого шару легколетючих газових продуктів, наприклад: C_2H_2 , CH_4 , H_2 із поліетилену, поліпропілену та полістирену; C_2H_2 , H_2 , CO , CO_2 з полііміду; C_2F_4 , C_2F_6 із тефлону тощо. У цьому разі виділення H_2 приводить до дегідрування з утворенням вільних радикалів, CO – до амідизації, CO_2 – до розпаду карбоксильних груп. За умови складних за структурою полімерів переважати під час дегазації можуть інші процеси, наприклад, дегідрохлорування, дегідрогалогенування тощо. Процеси дегазації не є лінійними внаслідок їх залежності від дози впровадження іонів, глибини їх проникнення та співвідношення втрат енергії на ядерному та електронному гальмуванні.

Необхідно наголосити, що хімічні процеси, які протікають у полімерній матриці під час іонної імплантації, не можуть бути зведені ні до суто термічних

(попри високі пікові значення температури в треку), ні до чисто радіаційних. Наявним є єдиний процес *радіотермолізу*. Термічний і радіаційний складники цього процесу перебувають у складній взаємодії, оскільки генеровані під час радіолізу радикали та продукти, що утворюються внаслідок їх релаксації, беруть участь у термоіндукованих процесах, які в межах треку іона можуть пояснюватися таким чином:

- термічна деструкція полімерних молекул;
- циклізація та ароматизація продуктів деструкції;
- конденсація утворених поліциклічних сполук.

Процеси дегідрування та відщеплення низькомолекулярних вуглеводнів, що протікають під час іонної імплантації полімерів, приводять до поступового збагачення імплантованого шару вуглецем, тобто *карбонізації*, яка є ще одним вторинним ефектом імплантації. Насичення цього процесу може відбуватися лише на рівні 40...85 атомарних відсотків вуглецю залежно від виду полімерного матеріалу. Процес іонно-індукованої карбонізації полімерів у разі імплантації важких іонів завершується за умови нижчих доз, ніж за імплантації легких. Низьку ефективність дегазації та карбонізації в ділянці високих доз у разі переважно електронного гальмування (а саме воно домінує внаслідок упровадження легких іонів) можна пояснити ефективною делокалізацією збурення в графітоподібних сітках вуглецевих кластерів та збільшенням швидкості охолодження в теплових клинах унаслідок більшої теплопровідності. Пряме руйнування зв'язків в умовах ядерних зіткнень виявляється більш ефективним як для забезпечення глибокого дегідрування полімерів, так і з погляду руйнування неуглецевих груп.

Радіаційно-піролітичні перетворення полімерної матриці, що протікають у треку іонів, що налітають, призводять до утворення кластерів, або так званих «крапель», збагачених вуглецем і оточених π -електронною «шубою». Розміри кластерів збільшуються з дозою імплантації. За умови граничної дози імплантації починається перекриття кластерів. Унаслідок перекриття піровуглецевих «крапель» можуть формуватися «вуглецеві коагуляти», а в разі високих доз імплантації утворюється суцільний модифікований шар, який збагачений вуглецем і містить значну кількість сполучених зв'язків.

Отже, структурна модифікація полімеру внаслідок збільшення дози іонної імплантації передбачає такі основні стадії карбонізації:

- утворення вихідних структурних елементів для формування карбонізованої фази (вуглецевих кластерів незначного розміру, ненасичених сполук, макрорадикалів), що протікає на тлі радіаційного зшивання полімеру, виділення легких компонентів і трансформації гетероатомних груп;

– зростання вуглецевих кластерів, що супроводжується частковим вкрапленням гетероатомів у вуглецеві ґратки;

– утворення сполучених зв'язків між кластерами та їх агрегація.

Для всіх полімерів, що не містять хімічно пов'язаного кисню, спостерігаються ознаки істотного окислення імплантованого шару, що має місце або під час іонної імплантації (через залишковий кисень у камері імплантатора), або в момент розгерметизації та в процесі подальшого зберігання на повітрі. Іонні треки, що створюються імплантацією, є саме тими каналами, якими кисень проникає всередину полімерних зразків. Вміст кисню в імплантованому шарі та форма профілів його глибинного розподілу є функцією дози енергії та маси впроваджуваних іонів. Процес оксидації модифікованих імплантацією полімерів є побічним явищем, якого дуже складно уникнути на практиці, але який має значний вплив на властивості матеріалу.

Отже, характер радіаційно-піролітичних процесів, спричинених передачею полімерній матриці значної енергії внаслідок гальмування іонів, що налітають, принципово змінюється із зростанням дози імплантації.

У ділянці низьких доз, що відповідають режиму одиночних треків, основними продуктами, утвореними в полімері, є нижчі ненасичені з'єднання та вуглецеві кластери з низьким рівнем конденсації (одиниці циклів). Обірвані вуглецеві зв'язки, не витрачені під час утворення цих продуктів, ефективно компенсуються внаслідок взаємодії з киснем, який дифундує вздовж латентних треків, що виникають у процесі проходження частинок, які імплантуються.

За умови доз імплантації, які називають пороговими та надпороговими, утворення вуглецевих структур унаслідок взаємодії та перекриття щораз більших вуглецевих кластерів переважає. Це призводить до значного зниження кількості центрів захоплення кисню в імплантованому шарі та завершення формування суцільного приповерхневого карбонізованого шару, що супроводжується утворенням системи провідних вуглецевих «крапель», які пов'язані насиченими та ненасиченими (сполученими) мітками і здатні до ефективного зарядового обміну. За певних режимів іонно-променевого оброблення ці ефекти приводять до створення прихованого провідного каналу в приповерхневому шарі полімеру-діелектрика.

10.4 Властивості імплантованих полімерів

Одним із важливих наслідків іонно-індукованої модифікації поверхні полімерів є суттєве збільшення її мікротвердості внаслідок армування імплантованого шару вуглецевими кластерами, що формуються в процесі іонного бомбардування [33]. Величина твердості може досягати 7–8 одиниць за Моссом, тобто вона близька до твердості алмазоподібних плівок. Збільшення мікротвердості полімерів у межах імплантованого шару визначається характером зв'язків, що об'єднують вуглецеві кластери в агрегати та агрегати між собою. Ефекти такого виду спостерігалися для широкого кола полімерних мішеней (поліетилен, полістирол тощо), до того ж масштаб збільшення поверхневої мікротвердості може бути дуже значним.

Таблиця 3.1 – Значення твердості різних матеріалів

<i>Матеріал</i>	<i>Твердість (ГПа)</i>
Неіржавна сталь	2–3
Вуглецева сталь	8–12
Полімери (поліолефіни, полістирол)	0,1–0,5
Електронно-опромінені полімери	~1
Іонно-імплантовані полімери	22
Плівка аморфного гідрогенізованого вуглецю	35
Алмазоподібна плівка	35–180
Алмаз / грані	60–135

Необхідно зауважити, що твердість продуктів карбонізації, які утворюються в процесі імплантації, тільки опосередковано залежить від концентрації sp^3 -зв'язаного вуглецю та визначається насамперед зв'язками окремих кластерів у асоціатах. Твердість поверхні опромінюваного полімеру суттєво зростає тоді, коли радіотермоліз в імплантованому шарі протікає в умовах як електронного механізму передачі енергії (що забезпечує формування протяжних вуглецевих кластерів), так і ядерного (що зумовлює утворення випадкових зшивок). Додаткові можливості для оптимізації процесу іонної імплантації з погляду досягнення високої твердості опромінюваної полімерної поверхні з'являються в разі одночасної імплантації іонів декількох елементів з різною енергією. Так можна досягти набагато більшої твердості поверхні, ніж за умови звичайної моноенергетичної імплантації.

Збільшення твердості поверхні полімерів унаслідок іонної імплантації, як правило, приводить до суттєвого збільшення їх стійкості щодо механічного стирання. У цьому разі величина зносостійкості виявляється екстремальною функцією дози імплантації, оскільки зі зростанням твердості імплантованого шару одночасно збільшується його крихкість. Додатковим фактором, що призводить до зниження зносостійкості зразка, імплантованого у високодозовому режимі, є абразивна дія твердих вуглецевих частинок, що утворюються під час руйнування імплантованого шару.

Наявність мікропор в іонно-імплантованому шарі та глибоке модифікування поверхні полімерів у процесі імплантації суттєво позначаються на їх хімічній активності та адсорбційних властивостях. Зокрема було продемонстровано ефективно впровадження молекулярного йоду в імплантовані полімери, а також низки металів і солей. Адсорбційна ємність визначається щільністю енергетичних втрат під час імплантації, а вільні радикали, що виникають у процесі імплантації та зберігаються протягом тривалого часу, суттєво покращують адгезійні можливості поверхні іонно-модифікованих полімерів.

Утворення поверхневих пор, зміна полярного складника вільної поверхневої енергії, а також руйнування чи утворення центрів специфічної адсорбції внаслідок іонного бомбардування може кардинально позначатися на адсорбції живих клітин на імплантованих полімерах, що зі свого боку відкриває додаткові можливості в управлінні біосумісністю полімерних матеріалів. Поглинання в ультрафіолетовій, інфрачервоній та видимій ділянках спектра залежить від електронної структури молекули та дає інформацію про систему хімічних зв'язків. Різні молекули, яким властива однакова електронна система, зазвичай мають подібні спектри, що дає змогу використовувати модельні з'єднання для визначення розташування кратних зв'язків у складній молекулі. Залежність інтенсивності та положення смуги поглинання від довжини ланцюга сполучених зв'язків підтверджена експериментально й було показано, що зі збільшенням довжини сполученої системи смуга поглинання зміщується в бік менших частот, та її інтенсивність зростає. У цьому разі спектр поглинання найбільшою мірою може претендувати на роль своєрідного паспорта речовини та слугувати для аналізу імплантованих полімерних плівок.

У разі оптично прозорих полімерних плівок імплантація зумовлює появу *наведеного забарвлення*, що можна спостерігати вже за дози 10^{13} см⁻². Зі зростанням дози колір зразка змінюється від блідо-жовтого до темно-

коричневого. За умови високих доз імплантації (понад 10^{14} см⁻²) полімерна поверхня набуває металевого блиску.

Зміні забарвлення відповідає зростання поглинання та поступове зрушення краю поглинання в ділянку довгих хвиль, до того ж зразкам, опроміненим високими дозами, властивий високий рівень світлорозсіювання внаслідок неоднорідності імплантованого шару. Спектри пропускання в усіх випадках мають форму плавної хвилі, тільки в ділянці низьких доз (менше ніж 10^{13} см⁻²) у спектрі поглинання імплантованих полімерів можна спостерігати ознаки слабковираженої тонкої структури в УФ-діапазоні (220...300 нм), що зумовлено впливом в оптичне поглинання з боку дієнових і трієнових структур, а також, можливо, вуглецевих кластерів субнанометрового розміру.

Зсув краю оптичного поглинання в довгохвильову ділянку за умови високих доз можна розглядати як особливий квантово-розмірний ефект, що свідчить про зростання протяжності сполучення залежно від збільшення розміру π -електронних вуглецевих кластерів.

Одним із найважливіших наслідків модифікації поверхневого шару полімеру під час іонної імплантації є поява *електропровідних властивостей*. Типові ізолятори, зокрема поліетилен, поліамід-6, поліетилентерефталат, поліімід тощо, мають питомий опір порядку 10^{12} – 10^{18} Ом·см. Відсутність провідності пояснюється не стільки браком носіїв заряду, як їх низькою рухливістю внаслідок локалізації. У процесі іонної імплантації, як описано вище, відбувається збагачення поверхневого шару полімеру вуглецем. Надлишковий вуглець кластеризується з утворенням поліядерних ароматичних структур, до того ж унаслідок зміни характеру гібридизації вуглецю з sp^3 на sp^2 на кожен атом вуглецевого кластера припадає один неспарений електрон, здатний брати участь у π -зв'язуванні. Утворені в межах треків руху іонів збагачені вуглецем «краплі», їх зростання та перекриття за умови певного дозового навантаження приводять до можливості перенесення носіїв заряду в межах імплантованого шару. Залежно від матеріалу та умов імплантації питома шарова провідність може досягати 1...10 См/см.

Електропровідність імплантованого шару виявляється дуже чутливою до структурних особливостей карбонізованої фази (розміру вуглецевих кластерів, наявності гетероатомів, характеру зв'язку кластерів у агрегатах тощо). Значення опору для різних полімерів, імплантованих в однакових умовах, можуть відрізнятися на кілька порядків величини. Величина провідності полімерів, крім дози, залежить від інших умов імплантації: енергії іона, величини іонного струму, а також товщини та температури полімерної

мішені. Тому в літературі інформація про зміни провідності під час імплантації для одного й того самого полімеру може розрізнятися дуже суттєво. Водночас загальною закономірністю є збільшення провідності полімерів зі зростанням енергії іонів і питомої ваги електронного механізму гальмування.

Оскільки поява провідної фази в імплантованому шарі зумовлена утворенням вуглецевих кластерів, то явище електропровідності має пороговий характер, а сам перехід «ізолятор – провідник» можна розглядати як перколяційний. Іони, що імплантуються в полімерну плівку, як уже зазначалося вище, залишають за собою латентні треки, що виходять на поверхню. Канал кожного треку містить чимало дефектів. Багато полімерів мають аморфно-кристалічну структуру (наприклад, ступінь кристалічності поліаміду становить 40–70 %), тому можна припустити, що серед дефектів будуть аналоги вакансій та міжвузлових атомів.

Крім того, іонно-променеве оброблення діелектриків, якими є досліджувані полімери, приводить до накопичення електричного заряду та супроводжується подальшими внутрішніми електричними розрядами. У реальних системах час розряду, викликаний явищами кулонівської природи та внутрішніми деформаціями, є обмеженим. Нейтралізація відбувається внаслідок переміщення іонів або електронів за незначний час із виділенням значної енергії, що спричиняє «розтріскування» каналів, створення великої кількості додаткових дефектів і утворення пор, що забезпечує вихід провідної фази на поверхню полімерної плівки. Отже, можна виокремити такі типи дефектів, або, іншими словами, каналів, якими здійснюватиметься провідність у імплантованому шарі полімеру:

- дефекти структури полімеру: обірвані зв'язки (вільні радикали);
- міжвузлові атоми та вакансії (всередині ділянок кристалічної фази полімеру);
- піровуглецеві «краплі»;
- мережа сполучених зв'язків як наслідок перекриття «крапель» та утворення суцільного карбонізованого шару в разі високодозової імплантації.

Провідність може здійснюватися одним, декількома або всіма зазначеними каналами провідності. На підтвердження цьому було отримано залежності провідності від температури, які мають для імплантованих полімерів експоненційний характер і підпорядковуються закону Мотта.

Відповідно до теорії Мотта і узагальненої моделі провідності добуті залежності свідчать про одно-, дво- та тривимірні механізми провідності зі змінною довжиною стрибка. За умови високих доз імплантації

транспортування носіїв заряду здійснюється не лише стрибковим механізмом зі змінною довжиною стрибка, але й унаслідок утворення електронного газу в шарі. У цьому разі провідність сполучених полімерів може розглядатися в межах зонної теорії, аналогічної до тієї, що розроблена для анізотропних напівпровідників, і процеси переносу носіїв заряду можуть бути викликані солітонами, поляронами та біполяронами залежно від умов іонної імплантації. Існують також версії екситонного механізму провідності.

Узагальнюючи викладену інформацію, можна запропонувати якісну модель транспортування носіїв заряду в імплантованих полімерах залежно від рівня їх модифікації та деградації.

У разі низьких доз імплантації полімерних плівок, коли перекриття, що утворюється в процесі іонного впровадження піровуглецевих «крапель», ще не велике, π -електрони можуть переміщатися системою сполучення в кожній окремії «краплі», однак перехід носіїв заряду від «краплі» до «краплі» утруднений через слабке перекриття хвильових функцій електронів. Тому час, необхідний для резонансного перенесення надлишкового носія від одного кластера до іншого, буде відносно великим і досягатиме таких значень, за яких найбільш ефективним вважається стрибковий механізм перенесення носія заряду.

Для доз, відповідних ефективному перекриттю «крапель», стрибковий механізм працюватиме поряд з механізмом провідності по π -електронах з огляду на можливість формування електронного газу в ділянках, утворених перекритими піровуглецевими кластерами, у межах тонкого модифікованого іонним використанням шару.

У разі високодозового застосування, що відповідає утворенню суцільного карбонізованого шару, формується мережа сполучених зв'язків. Така пов'язана система визначається тим, що хмари π -електронів взаємодіють одна з одною по всьому шару, створюючи єдину π -електронну систему, і можливе навіть формування квазідвовимірною електронного газу.

Отже, у разі іонно-імплантованих полімерів-діелектриків, залежно від природи полімеру та умов імплантації, можуть реалізовуватися різні варіанти провідності, а вибір адекватної моделі провідності потребує додаткових досліджень у кожному конкретному випадку. Зазначимо, що аналогічна багатоваріантність зарядового транспортування властива й для провідних полімерів із системою сполучених зв'язків.

10.5 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Іонно-імплантовані полімери.
2. Ядерне гальмування в процесі взаємодії іонів із полімерною мішенню.
3. Електронне гальмування під час взаємодії іонів з полімерною мішенню.
4. Порушена ділянка або латентний трек.
5. Зміна структури та складу полімерів під час імплантації.
6. Які властивості імплантованих полімерів?
7. Як впливає іонна імплантація на електропровідність полімерів?

11 ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

11.1 Загальні відомості про явища магнетизму

Відомо, що всі форми магнетизму (діамагнетизм, парамагнетизм, феро-, антиферо- і феримагнетизм, спінові стани тощо) зрештою пов'язані з магнітним моментом електрона, тоді як різноманітність виникає внаслідок різних типів взаємодій зазначених моментів. У цьому разі розроблення молекулярних магнетиків – матеріалів, у яких неспарені електрони пов'язані з дискретними молекулами – разом із досягненнями молекулярного синтезу, що дають змогу розмістити задану молекулу в певному місці, уможливила недоступне раніше управління взаємодією елементарних моментів, розроблення та виробництва нових магнітних матеріалів. Проте на цей час дослідники тільки намагаються зрозуміти, як це можна зробити, і експеримент здебільшого зосереджений на найпростіших цілях [34–36].

Зазначимо, що діамагнітні матеріали містять лише електрони, спарені по спіну, тому за умови їх розташування в магнітному полі щільність силових ліній у таких матеріалах зменшується.

У парамагнітних матеріалах містяться неспарені електрони й напруженість магнітного поля в них посилюється [34]. Магнітна сприйнятливість χ у цьому разі описується законом Кюрі (або Кюрі – Вейса):

$$\chi = C/(T - \Theta).$$

Для «чистих парамагнетиків» (спіни, що не взаємодіють) $\Theta = 0$ і виконується закон Кюрі, але якщо є локальна феромагнітна (що прагне побудувати спіни паралельно) взаємодія $\Theta > 0$, тоді як для антиферомагнітної взаємодії (спіни антипаралельні) $\Theta < 0$. Матеріали, що демонструють об'ємний феромагнетизм, виявляють за певної температури T_c (температури Кюрі) перехід до стану з далеким порядком паралельного впорядкування спінів. Нижче цієї температури сприйнятливість стрибком зростає до дуже великих значень.

Для антиферомагнетиків перехід відбувається у стан із далеким порядком антипаралельного впорядкування сусідніх спінів, до того ж відповідна температура називається температурою Нееля (рис. 11.1).

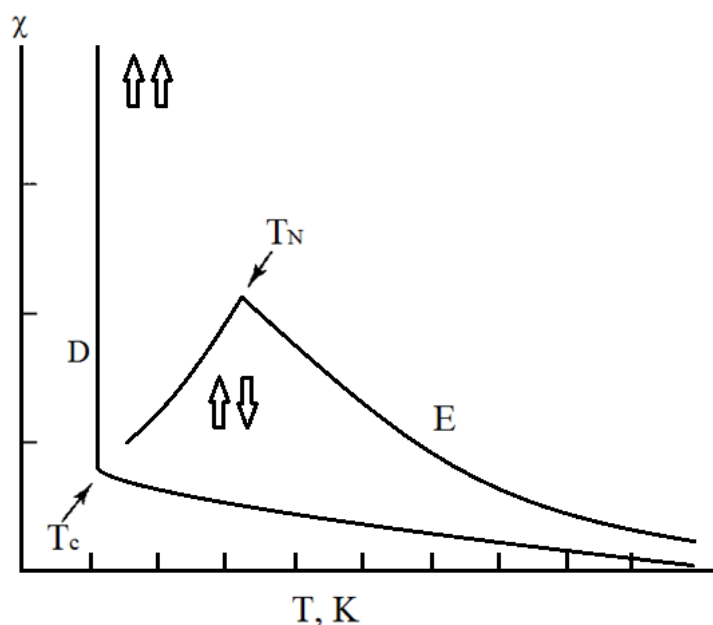


Рисунок 11.1 – Магнітні сприйнятливості феромагнітної (крива *D*) та антиферомагнітної речовини (крива *E*). Позначені стрілками температури Кюрі (T_c) та Нееля (T_n)

В об'ємному феримагнетикі, температура якого нижча за температуру Кюрі, також виникає антипаралельне впорядкування спінів. Однак такі матеріали складаються з ґраток, що містять магнітні іони різних типів із різними моментами, тому сумарний магнітний момент виявляється відмінним від нуля. Хоча й у феромагнетиках, і у феримагнетиках, у яких температура нижча від температури Кюрі, існує далекий порядок паралельного впорядкування спінів, зразок може не виявляти «магнітної» поведінки, оскільки впорядкування відбувається лише в межах так званих доменів. Магнітні моменти різних доменів можуть бути неоднаково орієнтовані, і повний магнітний момент у цьому разі відсутній.

Однак додаток зовнішнього магнітного поля «намагнічує» зразок. Це відбувається внаслідок руху стінок між окремими доменами (блохівських стінок), так що домени з кращою орієнтацією моменту ростуть. У слабких полях такий рух стінок оборотний, але в сильніших полях оборотність порушується, і за умови вимикання поля зразок зберігає намагніченість. Тому важливими параметрами об'ємного зразка є M_S – насичення магнетизації і H_S – коерцетивна сила (поле необхідне для розмагнічування зразка (рис. 11.2)).

Із чим пов'язана необхідність створення органічного магніту? Очікується, що він матиме такі переваги, як легкість, прозорість, гнучкість та здатність перемикатися під дією світла (магнетооптика) або хімічної дії.

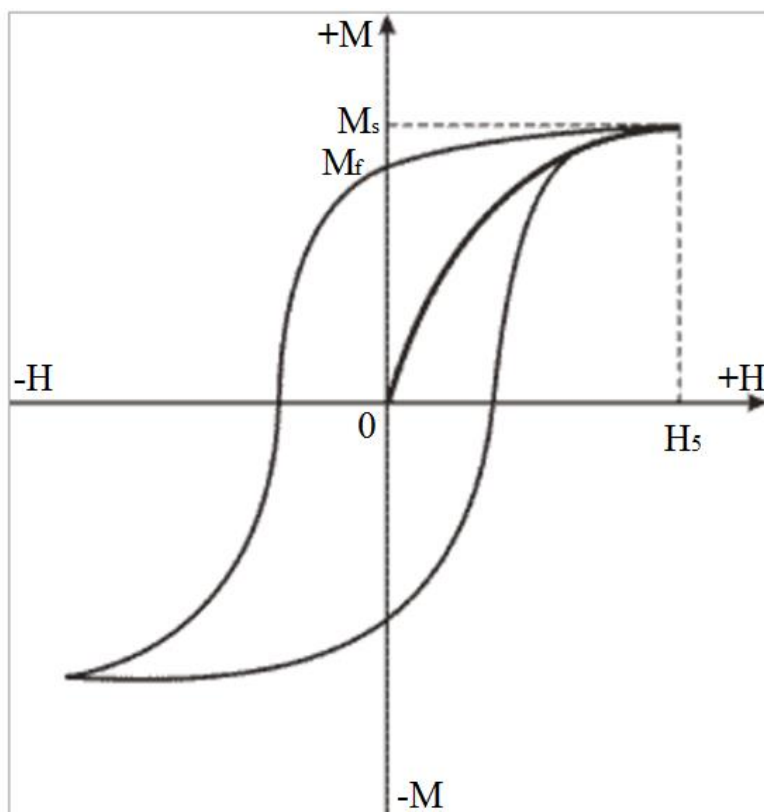


Рисунок 11.2 – Типові залежності магнетизації від магнітного поля для феромагнітного зразка

11.2 Правило Гунда

Необхідною умовою для феромагнетизму є наявність у речовині неспарених спінів, що також мають бути локалізовані. У звичайних магнетиках на основі заліза Fe та рідкісноземельних елементів ці локалізовані спіни розташовані на внутрішніх незаповнених *d*- і *f*-оболонках. Ці орбіталі (як і *p*-орбіталі) є виродженими й можуть мати кілька електронів з одним напрямком спіна.

Відповідно до правила Гунда на кожній виродженій орбіталі розміщується по одному електрону, перш ніж якась із орбіталей отримає два електрони (рис. 11.3).

Нижче це правило показано на прикладі послідовного розміщення електронів на *2p*-орбіталах для елементів першого ряду періодичної таблиці (В. С. N. O. F. Ne).

Вважалося, що в органічних матеріалах (що містять атоми С, N, O з незаповненими орбіталами) таких неспарених електронів не може бути. Хоча атоми вуглецю азоту, кисню мають кілька *p*-електронів з однаковим спіном, ці електрони є валентними, тобто беруть участь у молекулярних

зв'язках та взаємодіють діамагнітним чином. Однак це твердження не обґрунтоване, оскільки є молекули, що мають парамагнетизм, наприклад O_2 . Атом кисню має два неспарені p -електрони і два спарені p -електрони.

Для того, щоб розмістити вісім електронів на молекулярних орбіталях, два з них мають сісти на вироджену π -орбіталь (рис. 11.4).

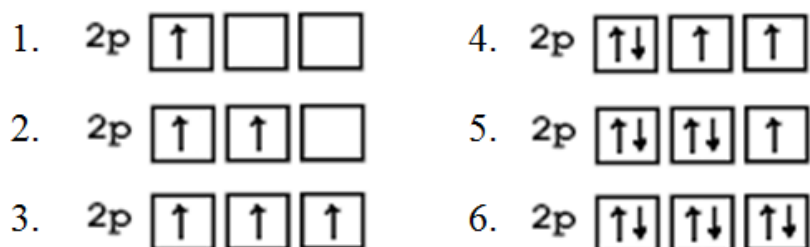


Рисунок 11.3 – Правило Гунда для елементів першого ряду періодичної таблиці

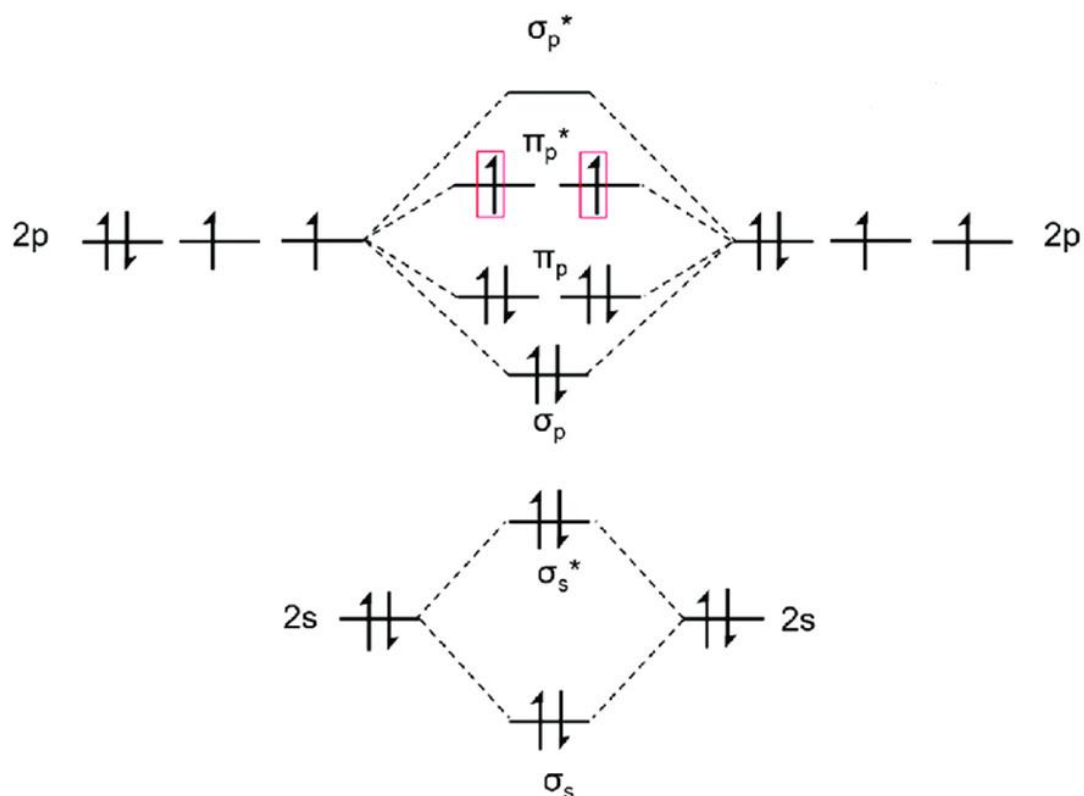


Рисунок 11.4 – Енергетична діаграма молекулярних орбіталей O_2

Молекулярні орбіталі O_2 розраховані методом лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Пояснення парамагнетизму O_2 (а також NO-групи) є результатом використання цього методу. Для складніших органічних молекул застосування методу ЛКАО є досить непростим, тому є лише рецепти створення молекулярних магнітів.

Перший тип таких магнітів належить до комплексів перехідних металів з органікою. У цьому разі перехідні метали мають неспарений спін, органічне оточення (ліганд) здійснює взаємодію спінів.

Другий тип магнетиків належить до суто органічних матеріалів, у яких відбувається феромагнітна взаємодія власних неспарених спінів.

11.3 Магнетики на основі комплексів перехідних металів

Дослідження оргаметалевих комплексів з основною хімічною формулою $M(\text{TCNE})_x$ (де M – елементи Va, Fe, Mn, Co, Ni) сприяло створенню 1991 р. першого органічного плівкового магніту, що працює за кімнатної температури.

Пізніше, 1995 р., була створена інша група магнетиків на основі комплексів металів (A, B) з органікою $(\text{CN})_6$ із загальною формулою $A[\text{B}(\text{CN})_6]_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для комплексів $A - V, B - Cr$ досягнуто температури Кюрі 315 К, для інших комплексів – 370 К. Кристалічна структура цих комплексів близька до кубічних гранецентрованих ґраток, так що вони є тривимірними феромагнетиками (рис. 11.5 і 11.6). Водночас вони залишаються діелектриками, зазвичай мають інтенсивну смугу поглинання у видимій ділянці спектра. Комплекси цього типу часто мають зовні блакитний колір, тому цей клас називається *Prussian Blue* – «пруська блакитна» за вихідною назвою органометалевої солі-барвника.

Механізми спінової взаємодії в розглянутих вище молекулярних комплексах відрізняються від відомих для металів, таких як Fe (прямий обмін або взаємодія спінів сусідніх атомів). Уже із самого початку стало зрозуміло, що сильна міжспінова взаємодія в комплексах може відбуватися на дуже значних відстанях, щоб її можна було приписати прямій взаємодії наполовину заповнених d -орбіталей металевих іонів. У цих ситуаціях взаємодія відбувається за допомогою лігандів, і відповідний механізм називається суперобміном (*superexchange*).

Класичним прикладом є ацетат міді – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Його кристалічна структура містить пари ізольованих один від одного іонів міді, які, втім, сильно взаємодіють за допомогою обміну, до того ж кожна пара формує синглет, що лежить по енергії низько, і більш енергетично високий триплет. Значний просторовий поділ іонів міді (0,26 нм) робить пряму взаємодію атомних d -орбіталей малоімовірною. Очевидно, що взаємодія, яка спостерігається, забезпечується лігандами ацетату.

Знак і сила взаємодії, як виявилось, змінюються від системи до системи, але, як і в разі прямого обміну, повністю залежать від симетрії «магнітних» орбіталей та їх перекриття. Якщо ліганд в органометалевому комплексі сам по собі є вільним радикалом, то можлива феромагнітна або антиферомагнітна взаємодія між спінами ліганду та металевого іона.

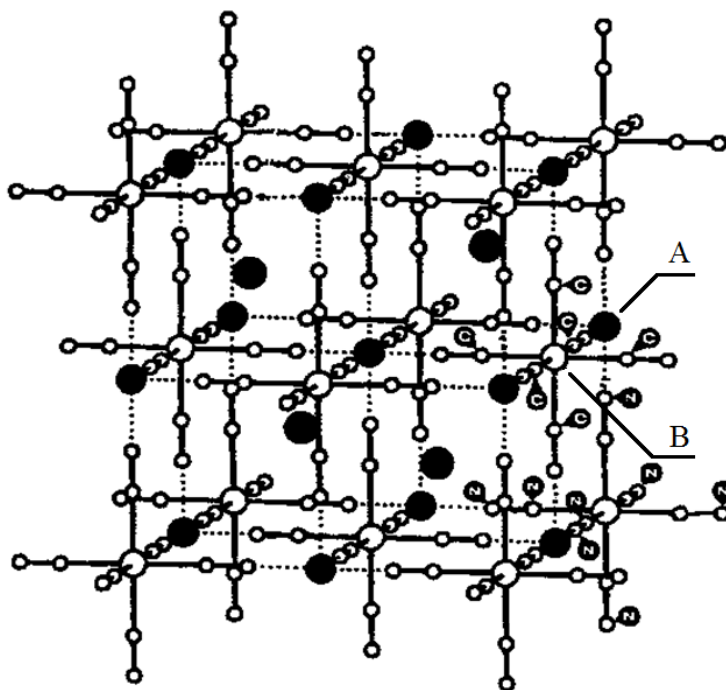


Рисунок 11.5 – Кристалічна структура органометалічних комплексів $A[B(CN)_6]_k$, маленькі сфери – C та N

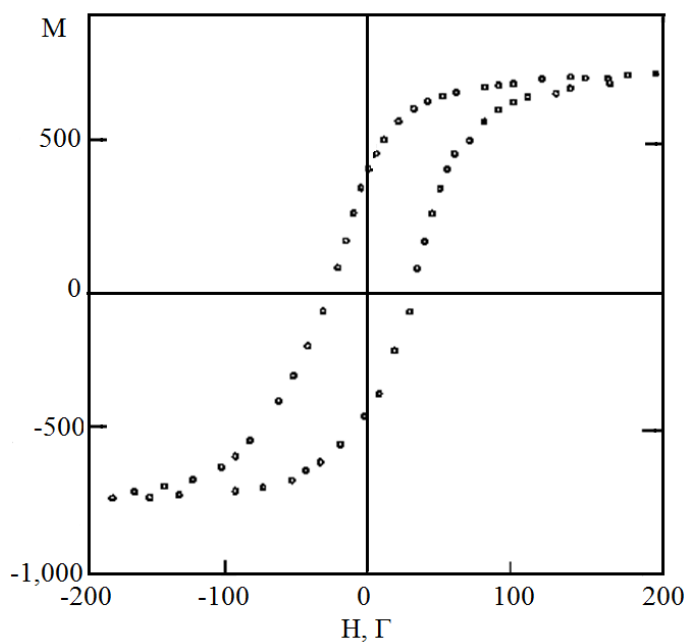


Рисунок 11.6 – Петля гістерезису магнетизації від поля для $V[Cr(CN)_6]_{0,86}$. Коерцитивна сила – 25 Г ($T = 10$ К)

11.4 Повністю органічні феромагнетики

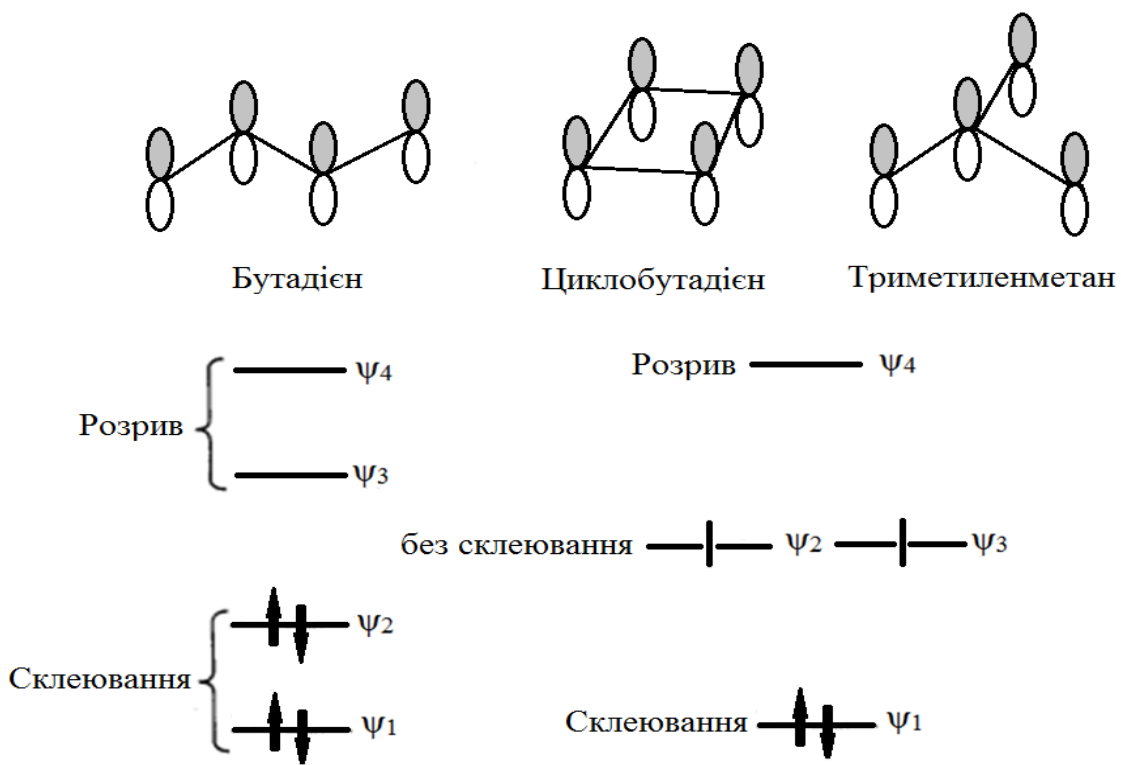
Колись Гейзенберг висловив думку, що феромагнетизм не може спостерігатися в з'єднаннях із легких елементів (тобто тих, що не містять незаповнені d - і f -оболонки). Це припущення ґрунтується на тому, що в легких елементах неспарені спіни пов'язані лише з валентними електронами. Ці матеріали, як правило, – метали. Коли є система делокалізованих електронів, вони утворюють газ Фермі, у цьому разі мінімум орбітальної енергії відповідає антипаралельному розташуванню спінів. Енергія, необхідна для паралельного вишикування спінів, значно перевищує можливий виграш завдяки обмінній спіновій взаємодії.

Наразі це твердження спростовано, оскільки синтезовано кілька суто органічних полімерних феромагнетиків, що не мають домішок перехідних металів. Рецепт створення таких сполук раніше запропонували Матага та Овчинников [36], і він відомий під назвою «топологічні органічні феромагнетики». Упроваджуючи метод молекулярних орбіталей Хюккеля, було показано, що більшість π -електронних систем з $2n$ - π -електронами має n двічі заповнених молекулярних зв'язувальних орбіталей та n антизв'язувальних порожніх орбіталей. На рис. 11.7 зображений бутадієн $(\text{CH})_4$ і енергетичне положення його орбіталей.

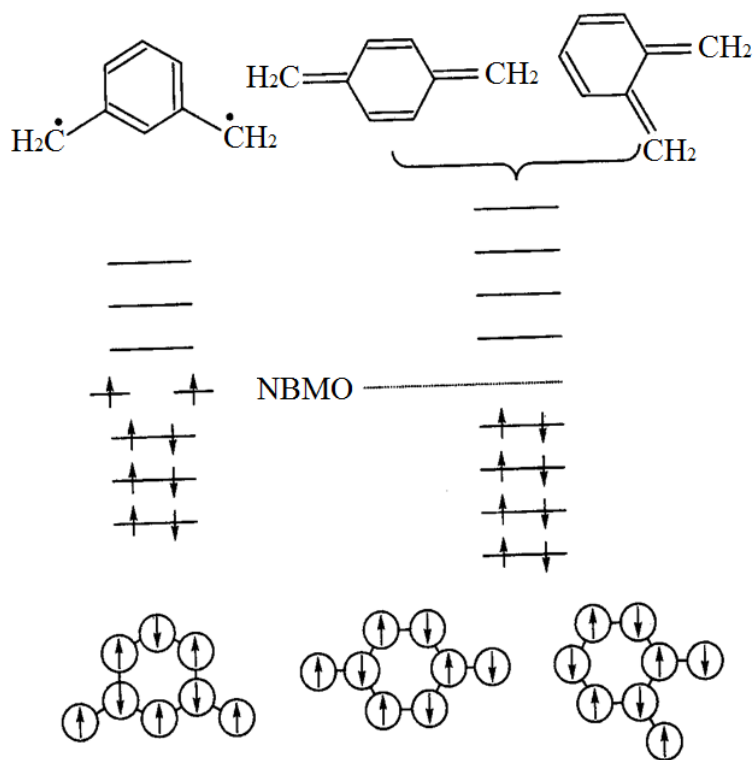
Ця структура діамагнітна. Однак, якщо ці самі атоми розташувати іншим способом (триметилметан і циклобутадієн), той самий метод розрахунку дає $2n-1$ -зв'язувальних і $2n-1$ -антизв'язувальних орбіталей та вироджену пару незв'язувальних орбіталей. На останніх орбіталях відповідно до правила Гунда розміщуються два електрони з паралельним спіном. Щоб такі з'єднання були стабільними, енергія вироджених орбіталей (триpletний стан) має бути нижчою за невироджену (singletний стан). Згідно з розрахунками, така ситуація можлива в сполуках на основі триметилметану та (для фенільних радикалів) метакінодиметану (рис. 11.7, *a* та 11.7, *b*). Далі було припущено, що органічний магніт може бути отриманий, якщо такі радикали зв'язати в безперервну сполучену систему – полімер.

На рис. 11.8. показані зонні схеми поліацетилену та поліметакінодиметану (у першому випадку немає феромагнітного впорядкування спінів, у другому воно є).

Ці теоретичні передумови стимулювали синтез нових молекул та полімерів з феромагнітними властивостями. У 1986 р. був синтезований перший магнітний полімер полі-ВІРО.



а)



б)

Рисунок 11.7 – Розрахунок молекулярних орбіталей для систем:
 а) бутадиєн, триметиленметан і циклобутадиєн;
 б) фенільні радикали в мета-, пара-, ортоположенні

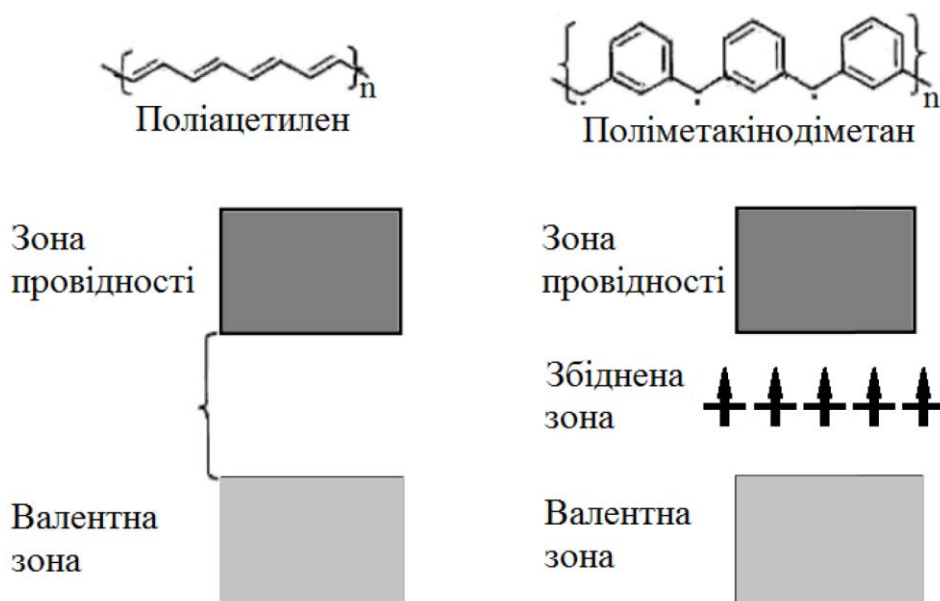


Рисунок 11.8 – Зонна схема поліацетилену та поліметакінодіметану

Магнітне впорядкування настає за $T < 420$ К, однак досягнута магнетизація дуже незначна, лише 0,1 % від теоретичної величини. Це означає, що дуже мала частина матеріалу має магнітні властивості. Крім того, спектри ЕПР детектують сильну магнітну анізотропію, яка пояснюється одновимірним характером цього органічного феромагнетику.

Спрощена структура полі-ВІРО, запропонована Овчинниковим, зображена на рис. 11.9.

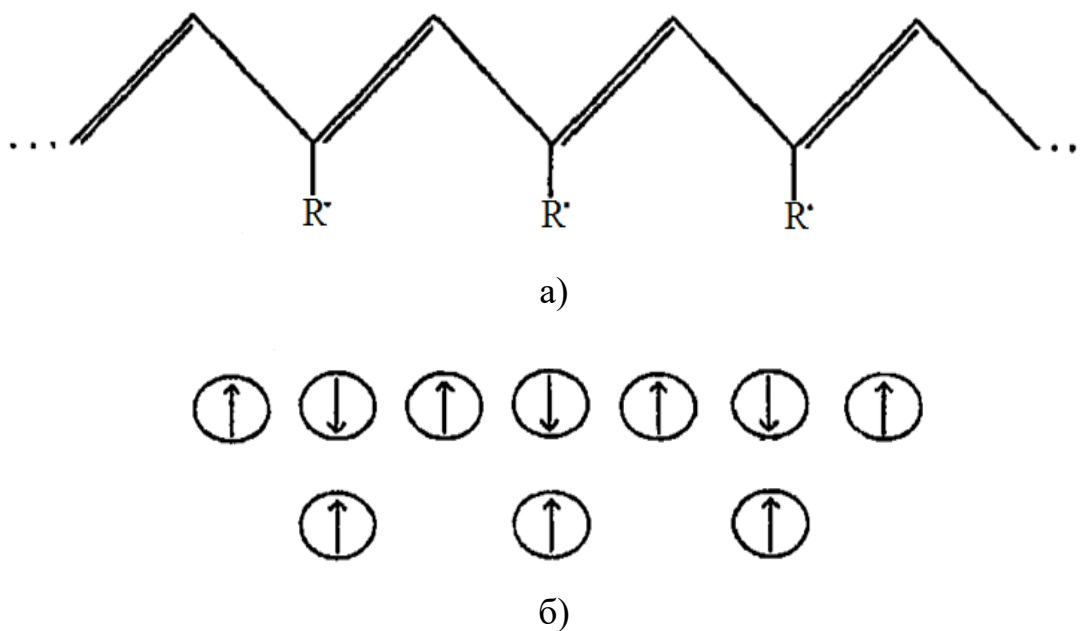


Рисунок 11.9 – Будова та розташування спінів полі-ВІРО:

а) спрощена структура полі-ВІРО (R -радикали);

б) взаємне розташування спінів у ланцюзі та на радикалах

Вона містить ланцюг поліацетилену з приєднаними радикалами R . Спіни у вихідному ланцюзі молекули ПА орієнтовані антипаралельно, спіни радикалів орієнтовані антипаралельно щодо найближчого атома C в ланцюгу, але є паралельними між собою.

Однак, як відомо, чисто одновимірні речовини не можуть бути ні провідниками, ні магнетиками, тому запропоновано варіанти двовимірного розташування полімерів із неспареними спінами (рис. 11.10).

Надалі такі структури були синтезовані, наприклад, полімерний індиго з температурою Кюрі $>200^\circ\text{C}$.

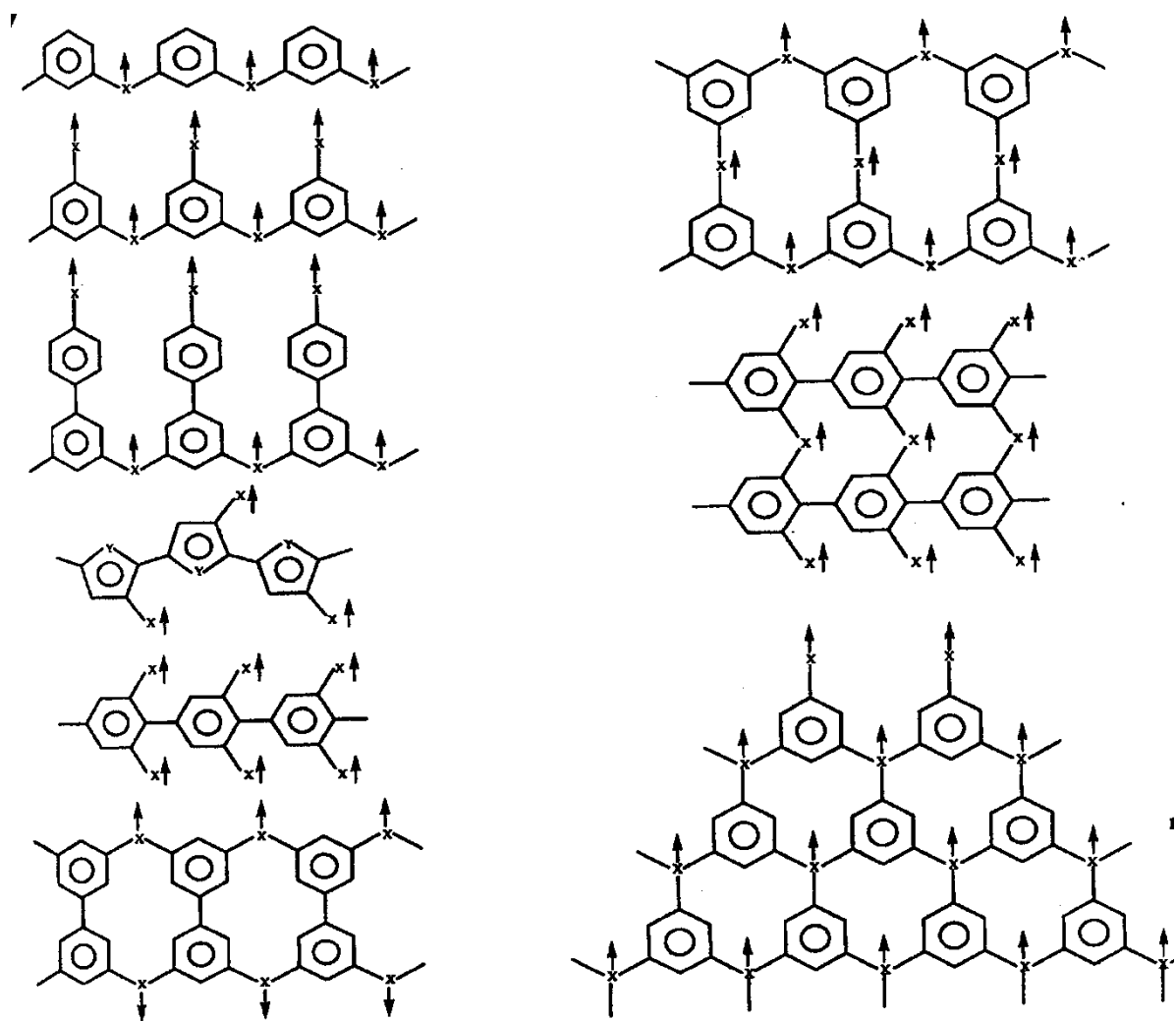


Рисунок 11.10 – Запропоновані Матагою двовимірні полімерні структури, що мають феромагнітне впорядкування [36]

Останнім часом значна увага приділяється магнітним властивостям фулеренів. Відкриття 1991 р. феромагнітної похідної фулерену – солі з перенесенням заряду (TDAE – донор, C_{60} – акцептор) – ще раз продемонструвало, що π -електронний феромагнетизм реальний за досить

високих температур. Останнім досягненням у цій галузі є відкриття феромагнетизму полімеризованого фулерену з $T_C = 500$ К.

Основні параметри перелічених органічних феромагнетиків, а також неорганічних Fe та CrO_2 подані в табл. 11.1.

Таблиця 11.1 – Порівняльні магнітні властивості органічних і неорганічних магнітних матеріалів

Матеріал	M_5 , emu/G	H_c , G	T_c , K
Fe	1713	1	1043
CrO_2	512	575	387
$\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,86} \cdot \text{H}_2\text{O}$		25	315
Indigo polymer	0,7	120	>500
TDAE – C_{60}			16
poli-BIPO	0,5		370
polimer C_{60}	0,05	260	500

З табл. 11.1 можна бачити, що в органічних магнетиках спостерігається дуже слабка магнетизація, незважаючи на досить високі значення температури Кюрі (в ідеальних магнетиках температура Кюрі має корелювати з магнетизацією). Пояснення цього факту полягає в недосконалості отриманих органічних матеріалів, лише незначна частина яких має суттєві магнітні властивості.

11.5 Запитання та завдання для самоперевірки

1. У чому полягає причина різних форм магнетизму?
2. Умови існування пара- та діамагнетизму.
3. Умови виникнення феромагнетизму в речовинах.
4. Феромагнітні та антиферомагнітні речовини.
5. Правило Гунда.
6. Які особливості органометалічних комплексів?
7. Органічні феромагнетики.
8. Порівняння органічних і неорганічних феромагнетиків.

12 ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ

12.1 Особливості використання ОНМ в оптоелектроніці

Для модуляції фази або амплітуди світла необхідно модулювати коефіцієнт заломлення матеріалу, з якого виготовлено оптоелектронний прилад. Для цього використовуються матеріали з нелінійними оптичними властивостями [14, 15, 24]. Матеріали з оптичною нелінійністю другого порядку можуть застосовуватися для подвоєння оптичної частоти лазера та як електрооптичні модулятори. Матеріали з оптичною нелінійністю третього порядку можуть використовуватися для різних фазових сполучень, повністю оптичної модуляції світла і в нелінійних оптичних хвилеводах. На цей час інтенсивно досліджуються матеріали зі зниженою розмірністю (квантові ями та точки) у зв'язку з перспективністю їх використання як нелінійно-оптичних матеріалів [10, 14].

Органічні матеріали (полімери, олігомери та окремі молекули) є природними низькорозмірними системами, досить технологічними й відносно недорогими, якщо порівнювати зі штучно приготовленими неорганічними структурами. Причина великих нелінійних оптичних сприйнятливостей в органічних матеріалах лежить у значній поляризованості хмари π -електронів у сполучених системах. Досить значне зміщення заряду за умови малих прикладених полів призводить до нелінійного відгуку й, зрештою, до модуляції коефіцієнта заломлення. Крім того, індукована таким чином поляризація, що є суто електронною за природою, має час відповіді близько однієї пікосекунди.

Крім нелінійно-оптичних, існують органічні фоторефрактивні матеріали, які використовуються для запису оптичного зображення в голографії. Органічні матеріали, що мають фотохромні властивості, можуть бути застосовані для запису інформації або як оптичні тригери. Як бачимо з попереднього, діапазон використання органічних матеріалів дуже широкий. Надалі розглянемо лише деякі органічні матеріали, що застосовуються в оптоелектроніці.

12.2 Органічні матеріали з нелінійними оптичними властивостями

У разі взаємодії сильного світлового поля з речовиною залежність між поляризацією середовища P та напруженістю діючого світлового поля E не описується рівняннями лінійної електродинаміки. З'являється нелінійний

зв'язок між P та E . Спробуємо розкласти вектор поляризації P по малому параметру $E/E_0 < 1$:

$$P = P_0 + \varepsilon_0 \chi^1 E + \varepsilon_0 \chi^2 E^2 + \varepsilon_0 \chi^3 E^3 + \dots,$$

де χ^1 – лінійна сприйнятливість;

χ^2 – нелінійна сприйнятливість другого порядку;

χ^3 – нелінійна сприйнятливість третього порядку.

Цей вираз проілюстровано на рис. 12.1.

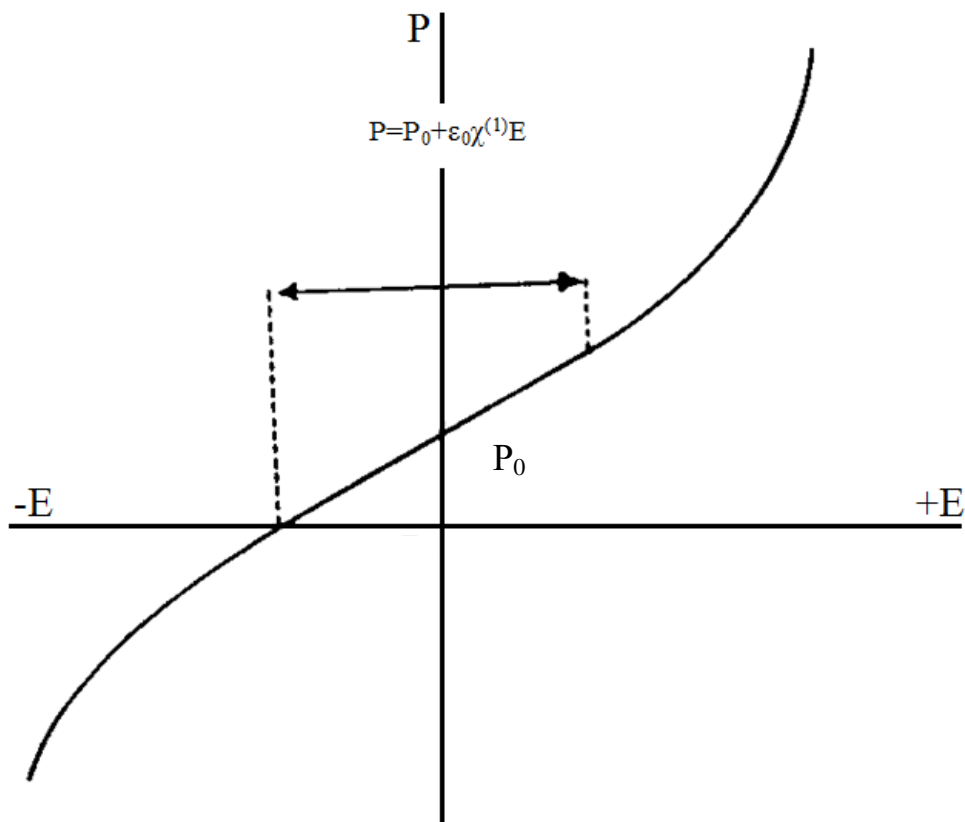


Рисунок 12.1 – Співвідношення між поляризацією та прикладеним полем у нелінійному середовищі. У середині показана лінійна частина залежності $P(E)$

Розглянемо змінне в часі поле світлової хвилі $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$. Компонента поляризації матеріалу, що виникає в другому члені виразу для P , може бути виражена таким чином:

$$P^{(2)} = 1/2 B_0 \left(\chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) \right).$$

Видно, що поляризація має одну постійну компоненту та ще одну на частоті 2ω . Це означає виникнення подвоєння частоти спадного світла після проходження крізь матеріал (генерація другої гармоніки) та появи постійного електричного поля (ефект випрямлення світла).

Для застосування найбільш важливим є лінійний електрооптичний ефект (ефект Поккельса), що виникає в цьому разі. Якщо зразок опромінюється лазером і до нього прикладено постійне або слабке електричне поле $E(0)$, результуюча поляризація може бути записана у такому вигляді:

$$P^{(2)} = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}E_0 \cos(\omega t)E(0).$$

Видно, що з'являється лінійна залежність між поляризацією та постійним електричним полем. Для опису цього ефекту часто користуються електрооптичним коефіцієнтом r , що може бути виражений через $\chi^{(2)}$ таким чином: $\chi^{(2)} = n^4 r/2$. Оскільки $\chi^{(2)}$ є тензором третього рангу, він не дорівнює нулю лише в нецентросиметричних середовищах.

Ефекти третього порядку – слабші порівняно з ефектами другого порядку, вони виходять за умови розкладання третього члена у виразі для

$$P^{(3)} = 3/4\chi^{(3)}E_0^2E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(3)}E_0^2/4E_0 \cos(3\omega t).$$

Ці ефекти пов'язані з потроєнням частоти (генерація третьої гармоніки) та зі зміною коефіцієнта заломлення, що можна записати таким чином:

$$n = n_0 + \Delta n I,$$

де I – інтенсивність світла;

$$\Delta n = \chi^{(3)}/(n_0)^2 c\varepsilon_0 - \text{зміна коефіцієнта заломлення.}$$

Це означає, що за допомогою цього ефекту можна керувати світлом із застосуванням світла, тобто використовувати такі середовища для повністю оптичного комп'ютера.

Наступне питання стосується мікроскопічної природи нелінійності або побудови середовища з оптичною нелінійністю на молекулярному рівні. Кожна молекула може розглядатися як окреме джерело нелінійної поляризації. Якщо відстань між молекулами значно менша за довжину хвилі спадного світла, то об'ємний нелінійний коефіцієнт може розглядатися як сума молекулярних коефіцієнтів з деякою корекцією F , що бере до уваги взаємну орієнтацію молекул. Так, об'ємні значення нелінійних коефіцієнтів $\chi^{(2)}$ та $\chi^{(3)}$ можуть бути виражені через відповідні молекулярні коефіцієнти β та γ :

$$\chi^{(2)} = N\beta F,$$

$$\chi^{(3)} = N\gamma F,$$

де N – кількість молекул;

F – фактор локального поля.

Для дворівневої моделі молекули (основний стан – g , збудований – n) величина β залежить від сили осцилятора f переходу $g - n$, частоти ω_0 та від зміни дипольного моменту за умови переходу з основного стану

до збуреного – $\Delta\mu$. Зважаючи на члени, пов'язані з частотною дисперсією (наскільки близька спадна частота зовнішнього електричного поля випромінювання до ω_0), можемо отримати такий вираз для β :

$$\beta(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{3e^2\hbar^3}{2m} \frac{\omega_0 f \Delta\mu}{\left[(h\omega_0)^2 - (h\omega)^2 \right] \left[(h\omega_0)^2 - (2h\omega)^2 \right]}.$$

Вираз має два максимуми, коли спадна частота наближається до ω_0 і $\omega_0/2$.

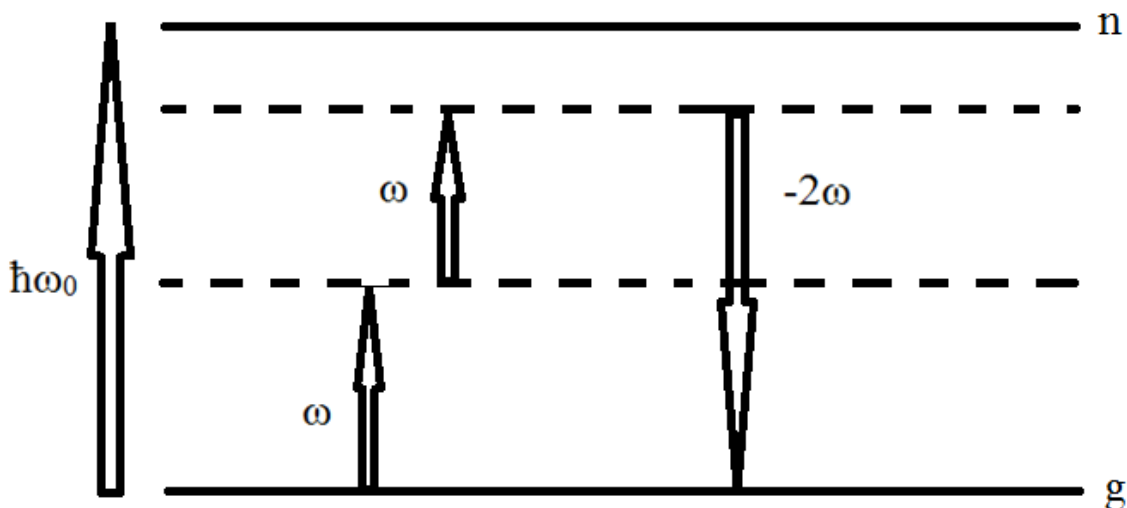


Рисунок 12.2 – Дворівнева модель для розрахунку нелінійної поляризованості β

Прикладом (процеси другого порядку) може бути донорно-акцепторна молекула – паранітроанілін (*p*-NA). Донором тут є NH_2 -група, акцептором – NO_2 -група, обидві вони пов'язані сполученою вуглецевою системою – ароматичним кільцем. Структуру молекули зображено на рис. 12.3 для основного та збуреного станів, також показано ступінь поляризації акцептора в основному та збуреному стані.

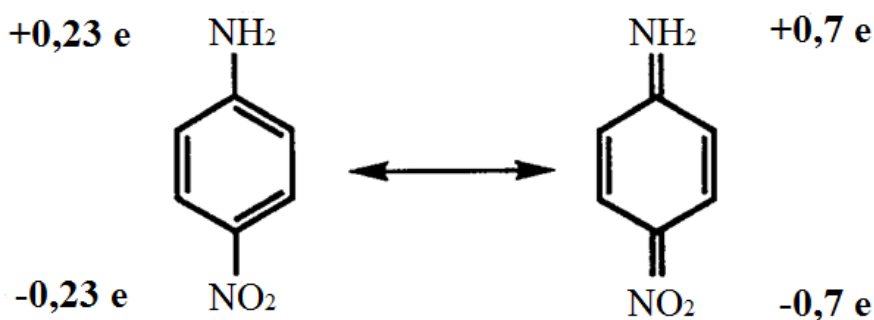

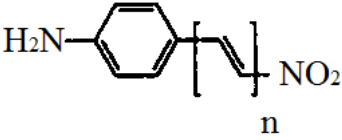
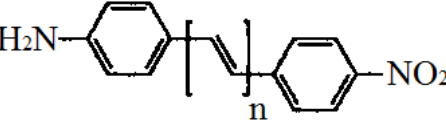


Рисунок 12.3 – Структура паранітроаніліну в основному та збуреному стані

Дизайн молекул із великими значеннями β полягає в підборі найбільш сильних донорних – NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ – та акцепторних груп – CN , NO_2 , і збільшення довжини сполученого зв'язку між молекулами. Останній ефект проілюстровано в табл. 12.1, де n – кількість сполучених ланок.

Таблиця 12.1 – Залежність β від довжини сполучення в різних ДА-молекулах

№	Сполука	n	β
		–	1
		1	5,2
		2	11
		3	17
		1	5,5
		2	9,2
		3	15
		4	20

Видно, що існує надлінійний зв'язок між β і довжиною молекули, яка визначається параметром n . Така сильна залежність спостерігається до $n \sim 10$, далі залежність насичується.

Як перейти від таких дипольних молекул до об'ємного матеріалу з великою нелінійною поляризацією $\chi^{(2)}$? Проблема полягає в тому, що внаслідок кристалізації дипольні молекули здебільшого вишиковуються так, щоб їх дипольні моменти були спрямовані протилежно. У цьому разі результуюча оптична поляризація близька до нуля. Серед молекулярних кристалів виняток становлять, наприклад, кристали сечовини (молекули сечовини мають квадрупольний момент), які виявляють велике значення $\chi^{(2)}$.

Існує, однак, кілька способів розв'язання цієї проблеми. Один з них – нанесення тонких упорядкованих молекулярних шарів методом Ленгмюра – Блоджетт, коли мономолекулярні шари наносяться послідовно, так щоб дипольні моменти молекул були спрямовані в один бік.

Інший спосіб полягає в отриманні поляризованих полімерів. Полярні ДА-молекули впроваджуються в полімерну матрицю (їх вміст може досягати 20–30 вагових відсотків). Щоб отримати необхідне нецентросиметричне середовище, полімер нагрівається до температури склування та прикладається електричне поле для паралельного вибудовування диполів. Після швидкого охолодження диполі залишаються в замороженому стані. Якщо поляризуюче електричне поле E_z прикладалося в напрямку Z , то усереднену об'ємну нелінійну сприйнятливість можна записати так:

$$\chi_{zzz}^{(2)} \approx \frac{NF\beta_{zzz}\mu_z E_z}{5kT},$$

де μ – дипольний момент молекул;

T – температура склування.

Як уже зазначалося вище, оптична нелінійність третього порядку не потребує асиметрії структури. Основне правило для синтезу молекул з великою молекулярною поляризацією γ полягає у створенні одновимірної хмари зарядів, що легко поляризується. Це насамперед стосується π -сполучених молекул. Співвідношення між довжиною сполучення L (довжиною делокалізації π -електронів) і величиною γ розглядалося за допомогою різних теорій. Щодо моделі вільних електронів було отримано таке співвідношення:

$$\gamma = L^5 e^4 / a (h\omega_0)^3,$$

де a – постійна ґратки;

ω_0 – резонансна частота.

Таке сильне збільшення γ зі зростанням довжини ланцюга дійсно спостерігалось в полімерах (наприклад, у полідіацетилені). Максимальне значення спостерігалось за кількості вуглецевих атомів N близько 50, потім починалося насичення. На рис. 12.4 показана залежність γ (N) для різних полімерів. Видно, що присутність бензольних кілець у ланцюгу сполучення зменшує нелінійну поляризованість, що пов'язано з більшою локалізацією π -електронів.

Нелінійно-оптичні полімери й молекули в оптоелектроніці найчастіше застосовуються за допомогою органічних хвилеводів і різноманітних інтерферометрів. Матеріали з великою нелінійністю $\chi^{(2)}$ використовуються в електрооптичних хвилеводах і для генерації другої гармоніки. Матеріали з $\chi^{(3)}$ застосовуються як повністю оптичні модулятори та хвилеводні оптичні відгалужувачі. Незважаючи на те, що самі значення нелінійностей, досягнуті на цей час в органічних матеріалах, ще не досить великі для їх широкого використання, перевагою органіки є малі коефіцієнти поглинання в процесі роботи в нерезонансній ділянці спектра та дуже нетривалі часи відповіді.

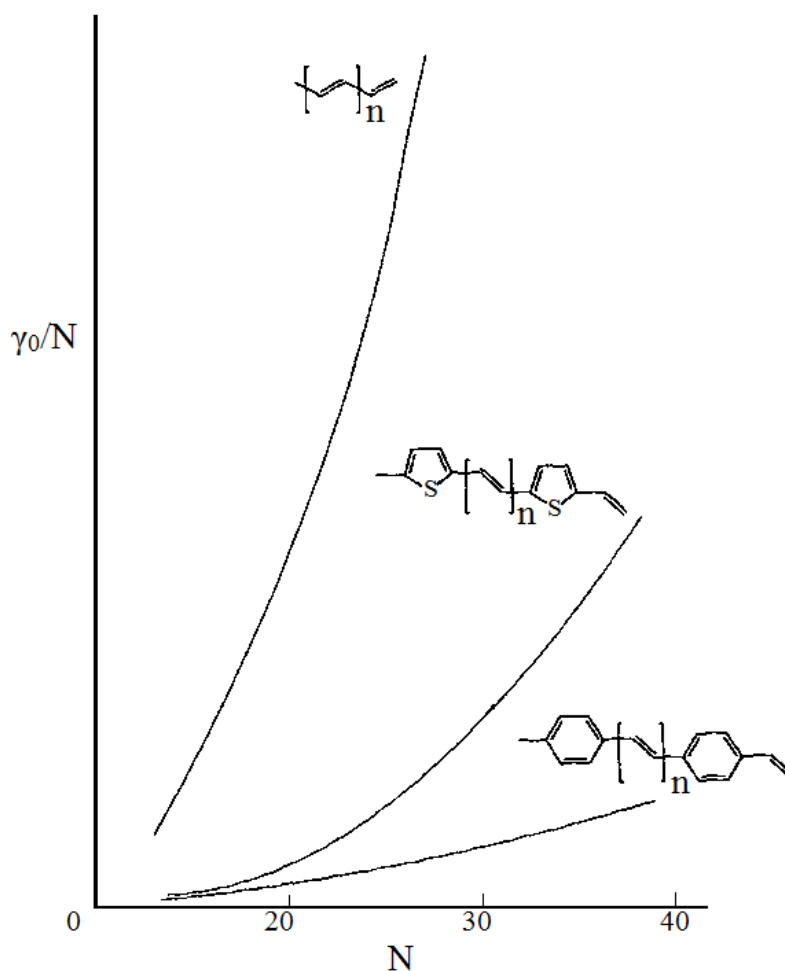


Рисунок 12.4 – Залежність γ_0/N від кількості вуглецевих атомів N для трьох сполучених полімерів

12.3 Органічні матеріали з проявом фоторефрактивного ефекту

Фоторефрактивний (ФР) ефект – індукована світлом просторова модуляція коефіцієнта заломлення матеріалу – n . Така просторова модуляція може бути у вигляді оптичних ґраток або картини інтерференції, отриманої на зразку від двох лазерних пучків (надалі – пучків, що записують). У місцях найбільшого освітлення відбувається зміна n . Інформація, записана на зразку, може бути прочитана за допомогою третього пучка, дифрагованого від оптичної ґратки.

На відміну від нелінійних оптичних середовищ, що вимагають для роботи мегаватні потужності світлового накачування, ФР-ефект працює за потужності декілька міліват або навіть мікроват.

Основні вимоги до ФР-матеріалу: фоточутливість, перенесення носіїв заряду, наявність пасток заряду, залежність від локального електричного поля.

На рис. 12.5 докладно проілюстрований процес запису інформації у фоторефрактивному матеріалі.

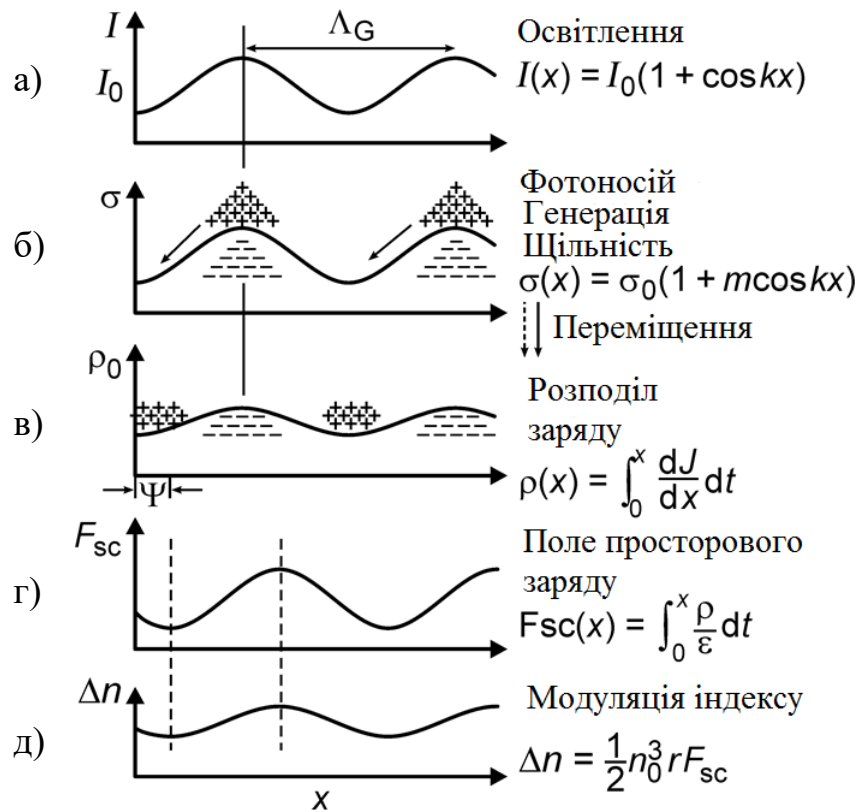


Рисунок 12.5 – Процес запису інформації у фоторефрактивному матеріалі:
 а – два лазерні пучки утворюють дифракційну ґратку; б – отримана внаслідок генерації щільність зарядів; в – розподіл заряду після захоплення на пастки; г – поле просторового заряду, що виникло; д – зміна коефіцієнта заломлення

Зауважимо, що фазовий зсув Ψ , порівняно із вхідною ґраткою, утворюється лише у разі ФР-ефекту. В інших варіантах запису оптичних ґраток (за допомогою фотохромного ефекту, екситонних ефектів або ефекту Штарка) записується ґратка без фазового зсуву. ФР-матеріали застосовуються в голографії та навіть для запису оптичної інформації в режимі реального часу.

Раніше ФР-ефект досліджувався лише в неорганічних кристалах, що досить важко виростити та приготувати потрібні зразки, наприклад LiNbO_3 . У цих матеріалах модуляція n виникала за допомогою лінійного електрооптичного ефекту та фотопровідності. Перші полімерні фоторефрактивні матеріали виготовлялися за таким самим принципом. З іншого боку, тепер з'явилися високоефективні полімерні ФР-матеріали з низькою температурою склування T_g , у яких модуляція n посилюється унаслідок орієнтаційних ефектів. Ці ефекти дають змогу молекулам хромофора за кімнатної температури

орієнтуватися в напрямку внутрішнього поля. Після запису голограми орієнтація молекул також виявляється модульованою, що посилює електрооптичний ефект та модуляцію n . У цьому разі температура T_g має бути близька до робочої температури. Приклад такого композитного полімеру на основі полівінілкарбозолу продемонстровано на рис. 12.6.

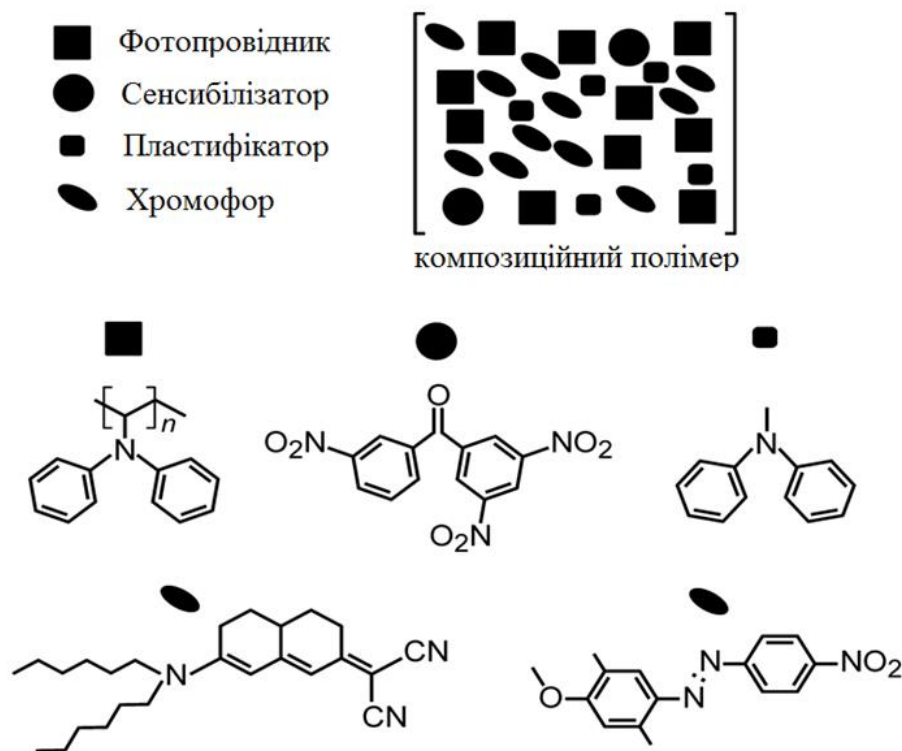


Рисунок 12.6 – Приклад композитного ФР-полімеру. Матрицею є фотопровідний полімер – полівінілкарбозол; інші молекули – компоненти, що підсилюють ефект ФР

12.4 Фотохромні органічні матеріали

До фотохромних (ФХ) належать молекулярні матеріали, що змінюють свої властивості (спектр поглинання та в окремих випадках провідність) під дією освітлення. Вони можуть застосовуватися для оптичного оброблення та зберігання інформації.

Загалом фотохромна реакція для окремої молекули виглядає таким чином: молекула A перемикається в стан B у процесі опромінення квантом світла $h\nu$ (для органіки ця енергія часто розміщена в ультрафіолетовому діапазоні), молекула B може бути повернута у вихідний стан A нагріванням або освітленням іншим квантом $h\nu_1$, розташованим поблизу піку поглинання молекули B (часто це видимий діапазон спектра).

Для зберігання та запису інформації використовують магнітно-оптичні диски, здатні записувати 10^8 біт/см². Якщо для цих цілей застосовувати плівку, що містить ФХ-молекули, щільність запису інформації може бути збільшена до 10^{10} біт/см² унаслідок переходу в УФ-ділянку спектра (1 біт інформації записується на площі порядку λ^2). Крім того, в органічній плівці можна розмістити кілька типів ФХ-молекул з різними спектрами поглинання, у цьому разі за допомогою різних лазерів можна записувати кілька бітів на піксель.

Інша техніка для застосування ФХ-матеріалів у сфері зберігання інформації – техніка «спектрального випалювання дірок» дає змогу записувати більш ніж 10^{12} біт/см². Молекули барвника додаються в аморфну полімерну матрицю. Оскільки кожна молекула розташована у власному мікрооточенні, її вузька смуга поглинання зрушена. Отже, весь спектр поглинання плівки виявляється неоднорідно розширений, водночас він містить вузькі смуги поглинання від кожної молекули. Якщо таку плівку опромінити світлом монохроматичного лазера (такого як лазер на барвниках), у відповідному місці спектра утворюється діра, оскільки молекула, що поглинула світло, перемикається в інший діапазон поглинання (рис. 12.7).

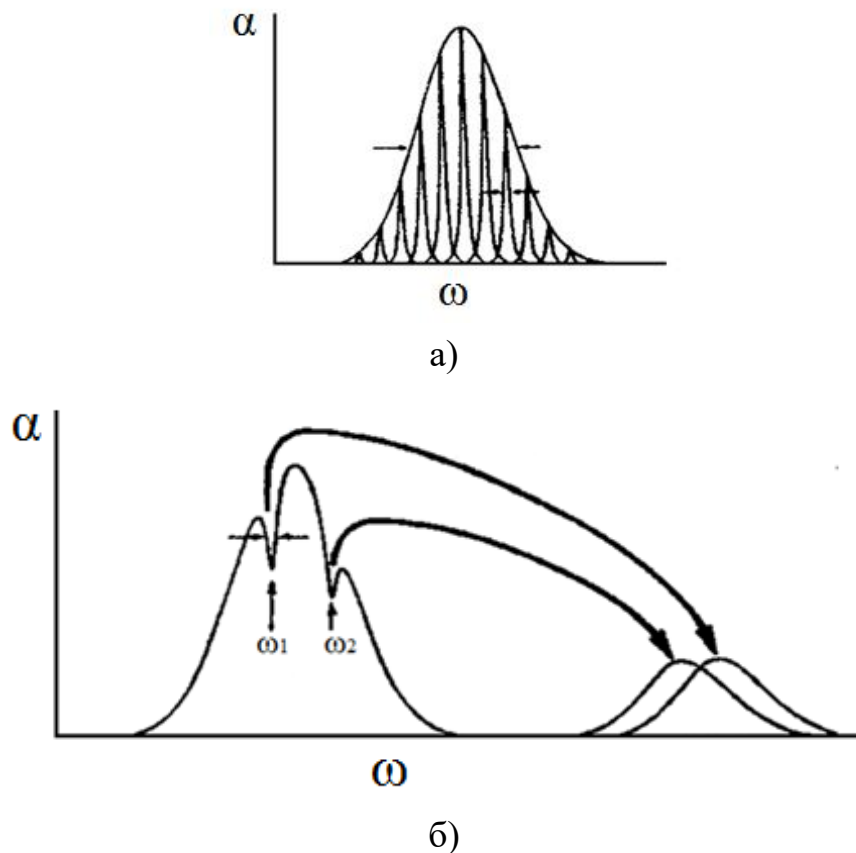


Рисунок 12.7 – Метод спектрального випалювання дірок:

а – неоднорідно розширена смуга поглинання до освітлення; б – ця сама смуга з двома дірками після освітлення лазером із двома довжинами хвиль

Цей стан може зберігатися досить тривалий час за низької температури. Збільшення ємності записаної таким способом інформації дорівнює відношенню ширини неоднорідно розширеної смуги до ширини молекулярної смуги поглинання (за умови 77 К це відношення дорівнює 100, якщо $1 \text{ К} - 10^5$). Існує ще ціла низка способів записувати інформацію на ФХ-молекулах, зокрема за допомогою сканувального тунельного мікроскопа.

Як мікроскопічно влаштовані молекули ФХ? Існує шість класів таких молекул, що відрізняються механізмами переходу зі стану *A* у *B*. До таких механізмів належать:

- переміщення водневого зв'язку;
- дисоціація;
- димеризація;
- цис- і трансізомеризація;
- циклізація;
- перенесення заряду.

Деякі механізми наведені на рис. 12.8 і 12.9.

Перехід під дією світла з цис- у трансформу в молекулі 11-цисретиналь відбувається в нашому оці, а також у протеїні (бактеріородопсин) деяких бактерій. Цей перехід запускає складний процес у родопсиновому протеїні, що завершується нервовим імпульсом, переданим у мозок. Після завершення циклу молекула повертається у вихідний цисстан.

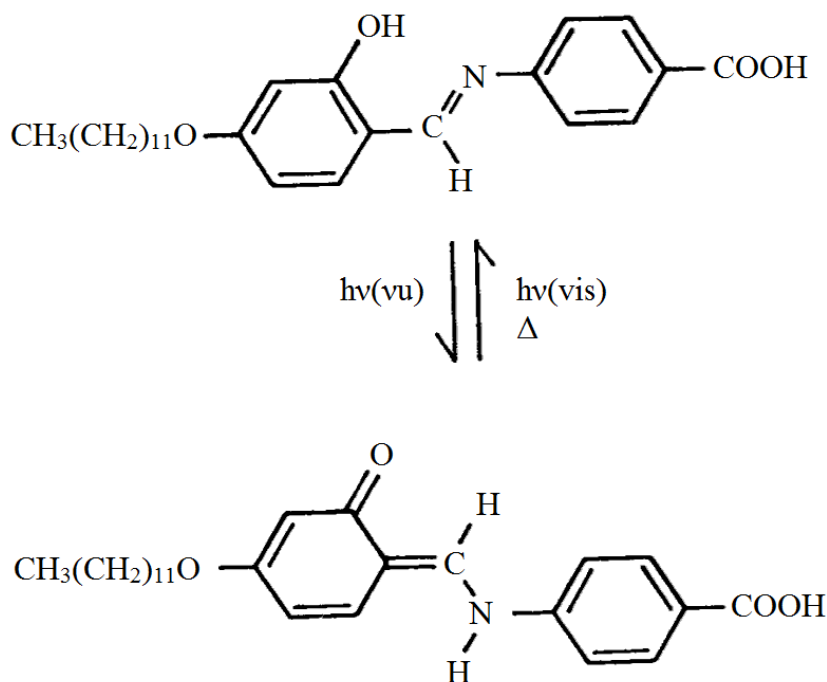


Рисунок 12.8 – Перемикання водневого зв'язку

Процес фотоізомеризації спостерігається ще в низці молекул. Цікаві сфери застосування в азобензенах, наприклад похідні азобензена використовуються як підкладка у рідкокристалічних осередках, здатна орієнтувати напрямок директора. Під дією світла підкладка переходить з цис- у трансформу й напрямок директора РК змінюється на перпендикулярне вихідному (тобто світлом можна зворотно керувати РК-коміркою). Застосування ФХ-матеріалів молекулярної електроніки наразі лише в початковій стадії, але вони мають значні перспективи.

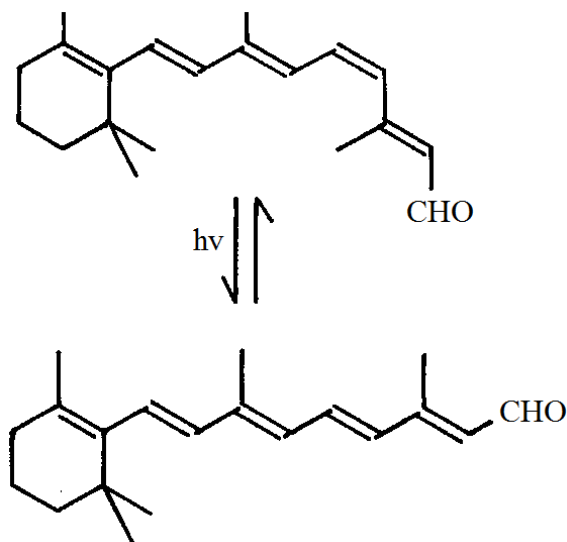


Рисунок 12.9 – Перехід із цисформи в трансформу молекули 11-цисретиналь

12.5 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Основні класи молекулярних речовин для оптоелектроніки.
2. Органічні речовини з нелінійними електрооптичними властивостями.
3. Які особливості використання лінійного електрооптичного ефекту для керування світловим променем?
4. Залежність коефіцієнта β від довжини сполучення в різних ДА-молекулах.
5. Фоторефрактивні органічні речовини.
6. У чому полягає особливість запису інформації у фоторефрактивному матеріалі?
7. Фотохромні органічні речовини.
8. Метод спектрального випалювання дірок.
9. Цис- та трансформи органічної молекули.

13 ЕЛЕМЕНТИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

13.1 Принципи молекулярної мікроелектроніки

Прогрес напівпровідникової електроніки дотепер був пов'язаний зі стійкою тенденцією мініатюризації, рушійною силою якої слугували чимало наукових і технічних інновацій. Але якщо ця тенденція продовжиться, розмір елементів незабаром досягне масштабів окремих атомів і молекул, що вимагатиме розроблення концептуально нових приладових структур.

Принципова ідея мономолекулярного електронного елемента була вперше висунута в середині 70-х рр. Ішлося про те, що між електродами можна помістити кілька молекул (або навіть окрему молекулу), які виконуватимуть основні для цифрової електроніки функції – випрямлення, посилення та запам'ятовування. Ця концепція нині реалізована для окремих компонент. Однак фабричне виробництво інтегральних ланцюгів на молекулярному рівні все ще є проблемою через труднощі здійснення надійних і контрольованих контактів між молекулами. Можливим розв'язком цього питання є мономолекулярна електроніка, у якій окрема молекула інтегрує як елементарні процеси, так і міжз'єднання.

Для практичного виконання окреслених завдань необхідно було створювати мономолекулярні плівки та адресувати інформацію до молекули. Мономолекулярні плівки отримують різними способами, зокрема впроваджують різні епітаксійні методики, а також метод Ленгмюра – Блоджетт [37].

13.2 Метод Ленгмюра – Блоджетт

Одним із методів отримання гранично тонких плівок із високою точністю контролю товщини та архітектури плівки є метод Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ). Давно відомо, що жирні кислоти та їх солі здатні утворювати тонкі плівки на поверхні води. Ці молекули містять гідрофільну (що притягується до води) та гідрофобну групи. На великій поверхні води молекули розташовані хаотично, але якщо цю поверхню зменшувати за допомогою спеціального бар'єра, молекули починають шикуватися перпендикулярно до поверхні, за умови подальшого збільшення поверхневого тиску відбувається перехід до двовимірного впорядкованого молекулярного шару. Ці плівки можна

перенести на тверду підкладку за допомогою її повільного занурення у воду або витягування з води (рис. 13.1). У цьому разі товщина плівки може змінюватися від 1 до 100 молекулярних шарів [37].

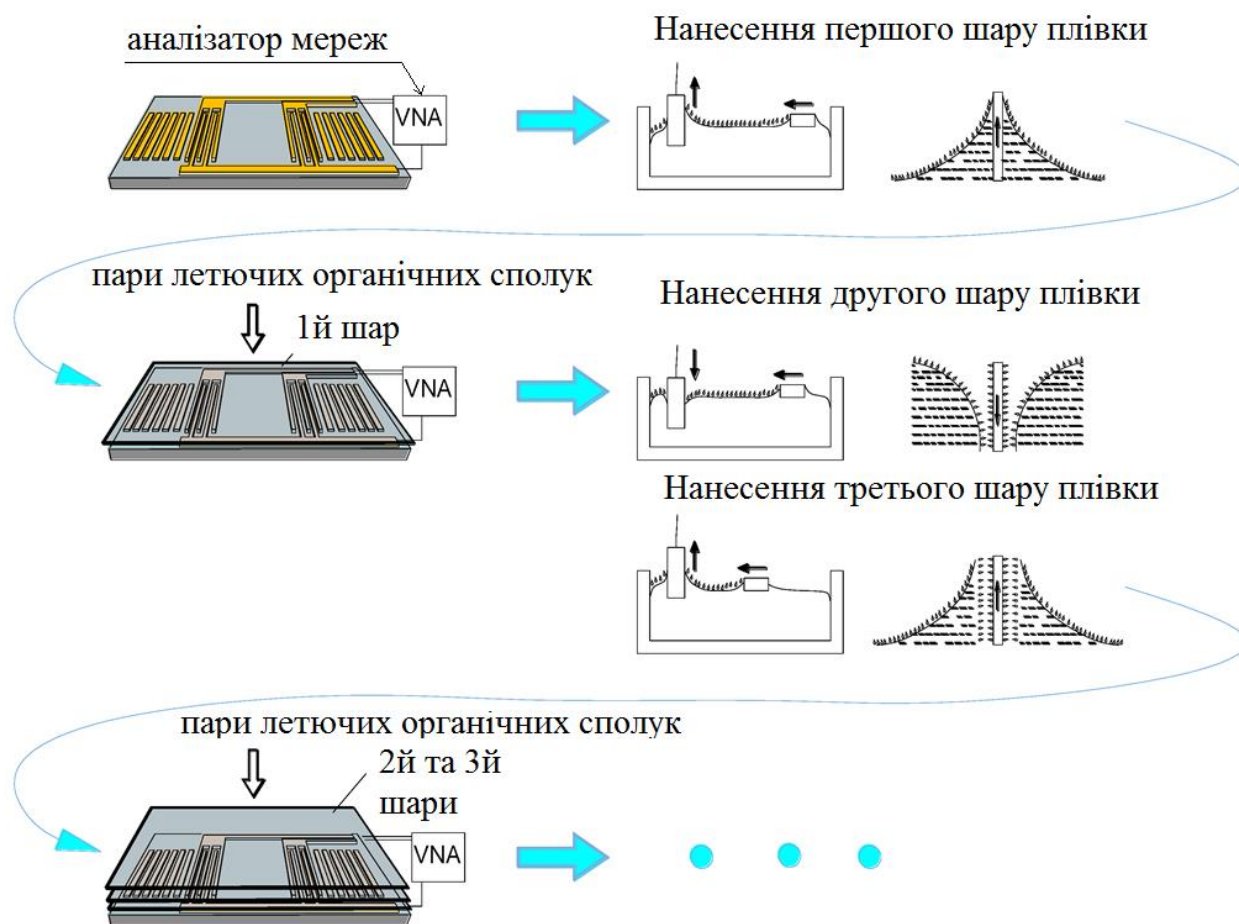


Рисунок 13.1 – Процес перенесення плівки ЛБ на тверду підкладку

Таким методом можна наносити шари різних молекул, що чергуються, – молекулярні надґратки. Жирні кислоти – не єдині молекули, для яких можна використовувати метод ЛБ. Інші молекули можуть бути нанесені разом з органічним розчинником на поверхню води, а потім перенесені на підкладку. Серед них – молекули барвників, біологічні протеїни та ензими, олігомери та полімери, а також фулерени.

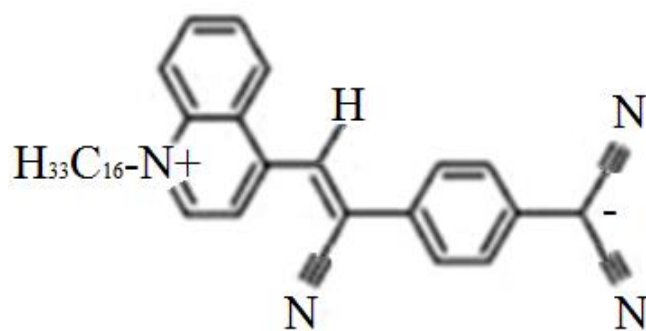
13.3 Випрямляч на основі молекули

Історично першим молекулярним приладом був молекулярний випрямляч, модель якого запропонували дослідники Авірам і Ратнер 1974 р. [38]. Практичне впровадження цієї ідеї до різних молекул припадає на період

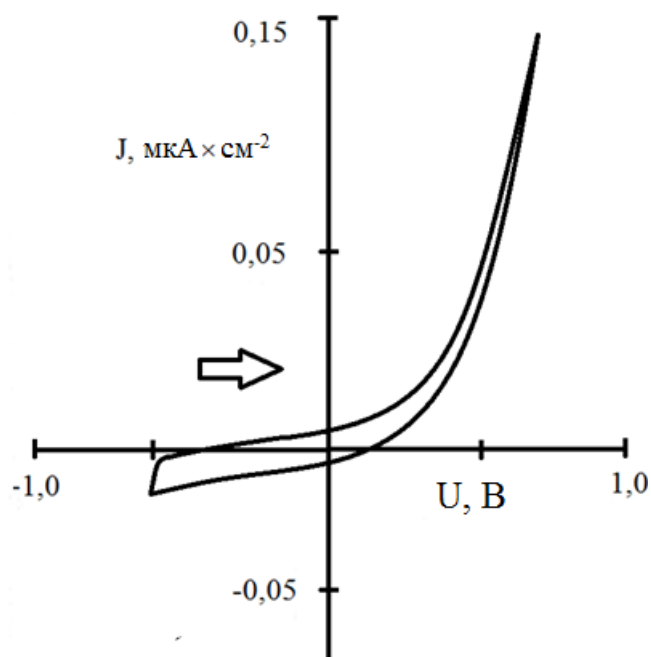
1990–1993 рр. Аналогом *p-n*-переходу в цьому разі є донорно-акцепторна молекула. На рис. 13.2 подано її хімічну формулу та вольт-амперну характеристику структури «метал – плівка ЛБ – метал». Було показано, що хід характеристики не залежить від типу металу, а також від наявності органічного бар'єра між металом і шаром активних молекул.

Відповідно, зроблено висновок, що випрямлення пов'язане із самою молекулою. У цій молекулі за відсутності напруги спостерігається перенесення заряду з донорного кінця на акцепторний через сполучений місток, так що її рівноважним станом є (A^-D^+). Це означає, що донорний основний стан лежить вище збуреного акцепторного. За умови позитивного зміщення відбувається перехід зайвого електрона з акцепторного стану молекули в металевий електрод, інший електрон з протилежного електрода потрапляє на донорний стан і далі за допомогою внутрішньомолекулярного перенесення – на акцептор (рис. 13.2, б) Унаслідок зворотного зміщення струму немає, оскільки носій не може подолати внутрішньомолекулярний бар'єр. Ефект спостерігався для плівок з 7, 5 та 1 моношаром молекул. Оскільки тут ми мали справу з великою кількістю молекул, розмірних ефектів (типу кулонівської блокади) не спостерігалось.

Останнім часом дуже поширене вивчення одноелектронних ефектів (пов'язаних з дрібністю досліджуваних частинок у структурах «метал – молекула – метал»). Якщо частка велика, то тунельний струм протікає за будь-якої напруги. Якщо частка мала, стає важливим той факт, що струм переноситься окремими електронами. Якщо молекула (ємність якої C порядку її радіуса r) перебуває в діелектричному середовищі між двома металевими контактами, то для перенесення одного електрона потрібна енергія $W_e = e^2/2C$ або $W_e = e^2/2r$. У цьому разі гранична різниця потенціалів для перенесення одного електрона (і появи струму) буде $V_e = e/2C$, для двох електронів – $V_e = e/C$, для трьох – $V_e = 3e/2C$. Вольт-амперна характеристика матиме такий вигляд: зона мовчання за умови $V < V_e$, сходинки струму в разі $V \sim V_e$, $V \sim V_{2e}$ тощо. Такі ефекти спостерігатимуться за досить низьких температур $T_c \ll W_e/k$ (k – стала Больцмана), тобто для спостереження кулонівської блокади за кімнатної температури необхідно, щоб розміри частинок були приблизно 1–5 нм.



а)



б)

Рисунок 13.2 – Молекулярний випрямляч:
а – хімічна структура ДА-молекули; б – ВАХ структури

13.4 Використання ефекту кулонівської блокади

На рис. 13.3 зображена вольт-амперна характеристика (ВАХ) пристрою, у якому реалізований струм крізь молекулярний органометалевий кластер розміром 2 нм. Видно виражені особливості типу кулонівських сходів із масштабом за напругою порядку 0,1 В [39].

Дотепер ми розглядали частинку із суцільним спектром (металеву), але не брали до уваги ефекти розмірного квантування, припускаючи відстань між рівнями меншою, ніж W_e . Ця умова, очевидно, виконується для вищезгаданого нанокластера (для якого відстань між рівнями розмірного

квантування близько 10 меВ). Однак в окремих молекулах відстань між електронними рівнями може бути більшою, і в такому разі картина електронного транспортування виявляється складнішою, оскільки стають суттєвими ефекти резонансного транспортування крізь відповідні рівні, а кулонівська енергія визначає лише деяке зрушення в положенні цих рівнів.

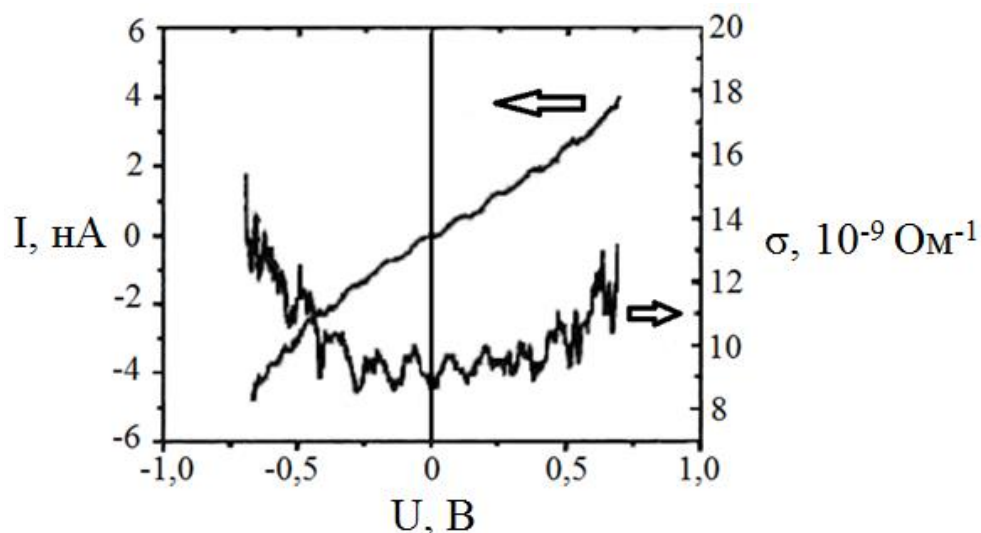


Рисунок 13.3 – ВАХ та значення провідності пристрою STM – органометалевий молекулярний кластер

13.5 Механізми протікання струму в молекулярних структурах

Нині вже існує кілька способів дослідження протікання струму в одній молекулі. Один із них пов'язаний із застосуванням сканувального тунельного мікроскопа (STM). Основним процесом STM є квантово-механічне тунелювання електронів із голки мікроскопа в підкладку (яка має бути провідною з тонким молекулярним шаром досліджуваної речовини). Тунельний струм, що протікає, визначається перекриттям атомних орбіталей металевої голки й молекулярних орбіталей підкладки. Для одновимірного випадку струм у зазорі завтовшки S визначається таким виразом:

$$I = \exp(-2k_{\psi}S),$$

де k_{ψ} – усереднена константа загасання хвильових функцій голки й зразка.

Для матеріалів із великою роботою виходу $k_{\psi} \sim 10 \text{ нм}^{-1}$ це означає, що тунельний струм загасає на порядок за умови збільшення зазору на 0,1 нм. Голка мікроскопа пов'язана з п'єзоелементом, що може контролювати величину зазору S .

Положення голки контролюється з точністю 0,01 нм у вертикальному та горизонтальному напрямку. Отже, можна досліджувати транспортування

крізь окремі молекули, це було зроблено для молекул стеаринової кислоти з вуглецевими кластерами, а також для молекули фулерену. На рис. 13.4 зображено залежність струму, що протікає крізь структуру «метал (Au) – фулерен – голка STM» від величини зазору S .

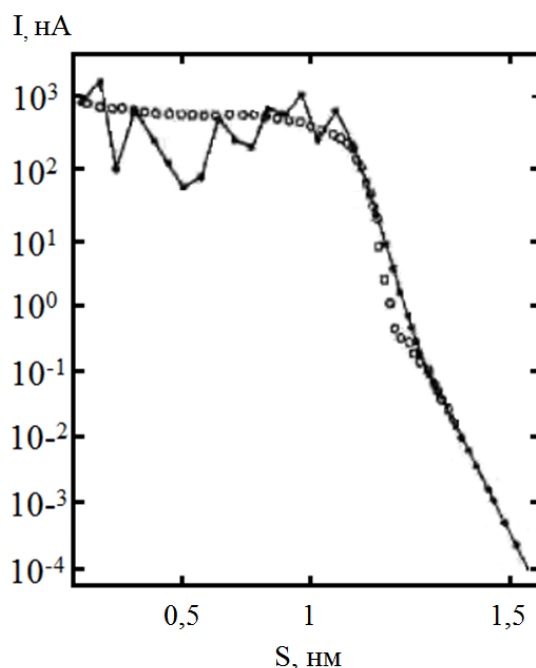


Рисунок 13.4 – Струм у структурі «Au – C_{60} – голка» залежно від розміру зазору S

За великих значень S струм має тунельну властивість і залежить від S експоненційним чином відповідно до зазначеного вище виразу. У разі досягнення значення $S = 1,24$ нм устанавлюється контакт із молекулою (її опір оцінено 54 МОм). Подальше зменшення відстані призводить до деформації молекули, зсуву молекулярних рівнів до рівня Фермі металу, водночас транспортування стає резонансним і опір наближається до квантової межі $h/2e^2 = 12$ кОм. На цьому принципі зміни опору молекули C_{60} під впливом слабкого тиску на неї голки STM оснований електромеханічний транзистор (рис. 13.5). Отже, транспортування в структурах визначається характером розподілу енергетичних рівнів молекули. Зміна становища цих рівнів за допомогою тих чи інших чинників призводить до різких змін характеру транспортування.

13.6 Транзистори на основі мономолекули

На рис. 13.5 і 13.6 зображені два молекулярні транзистори: один – на основі молекули C_{60} і тунельного мікроскопа, інший – на основі одностійної

напівпровідникової нанотрубки та кремнієвої підкладки [39–42]. Затвором керування в першому випадку є напруга на п'єзоелементі, сполученому з голкою мікроскопа. На рис. 13.5 показаний струм крізь структуру залежно від напруги на такому затворі.

Другий транзистор був реалізований у Дельфті (Нідерланди) [40] з однією молекулою як активний елемент. Транзистор зроблено з однієї великої молекули – одностінної вуглецевої нанотрубки діаметром 1 нм. Необхідно розрізняти металеві та напівпровідникові нанотрубки, їх провідність залежить від кута закручування нанотрубки або, іншими словами, від її структурних деталей.

У цьому транзисторі використана напівпровідникова нанотрубка, що лежить упоперек двох металевих контактів (Pt), виготовлених на поверхні SiO_2 (рис. 13.7) [43]. Напруга затвора прикладається до підкладки.

Такий пристрій є аналогом польового транзистора p -типу, у цьому разі опір приладу змінюється на кілька порядків залежно від напруги на затворі (рис. 13.6, б). Важливо зазначити, що прилад працює за кімнатної температури, робоча частота 0,1 ТГц визначається здебільшого опором контактів (1 МОм). Якщо опір контактів буде зменшено та реалізовано квантову межу опору (10 КОм), тоді прилад зможе працювати з максимальною частотою 10 ТГц.

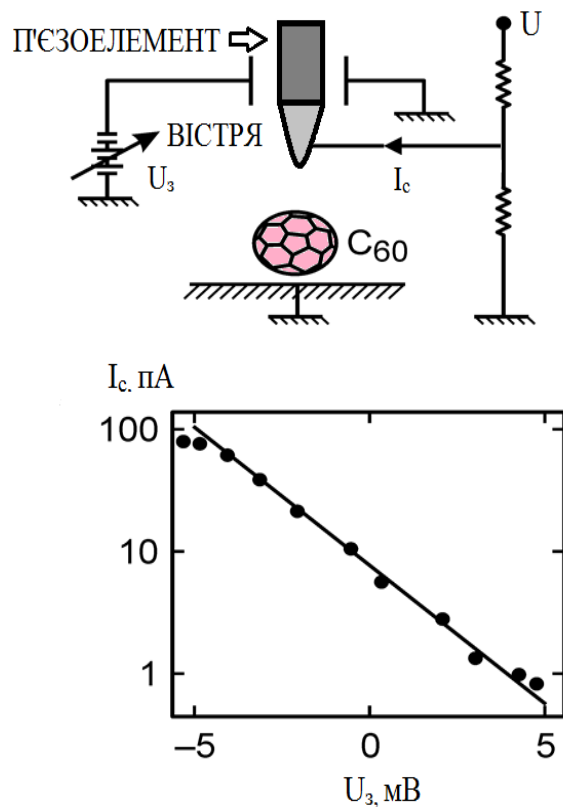


Рисунок 13.5 – Електромеханічний транзистор на основі C_{60}

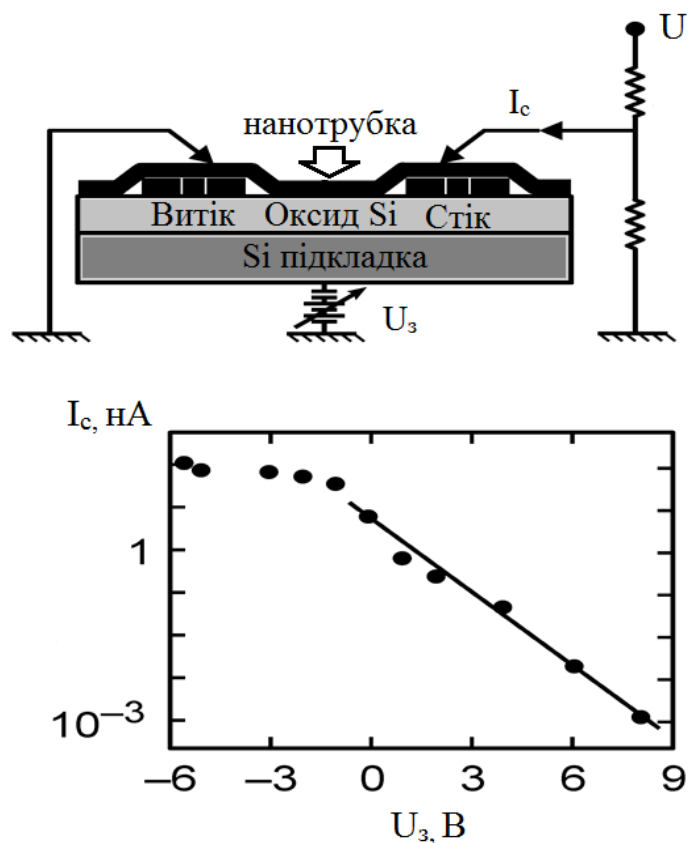


Рисунок 13.6 – Польовий транзистор на основі одностінної нанотрубки

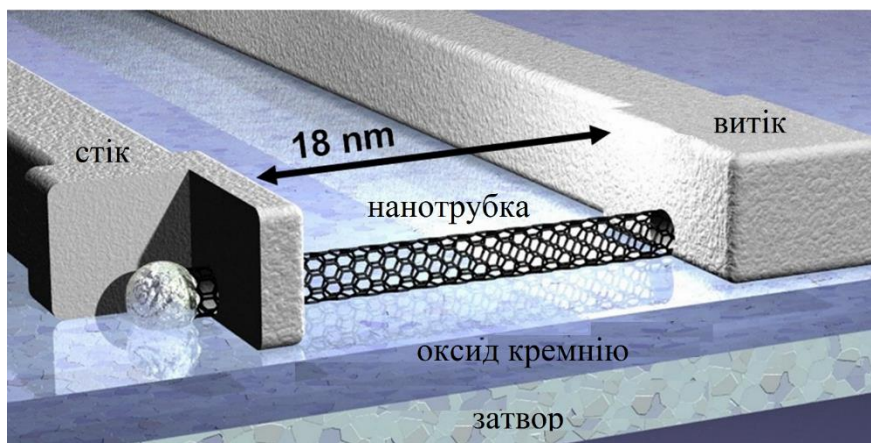
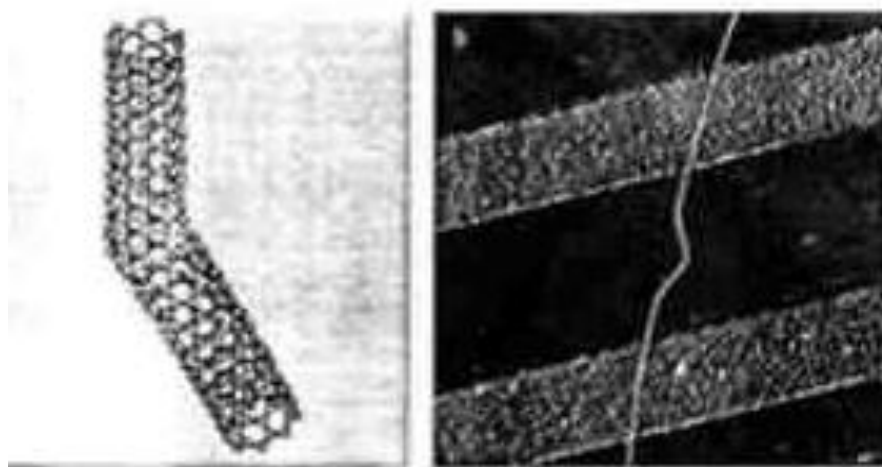


Рисунок 13.7 – Вигляд польового транзистора на основі одностінної нанотрубки [43]

Продовжуються дослідження вуглецевих нанотрубок щодо створення гетеропереходу всередині самої трубки. Один із підходів полягає у зв'язку двох трубок із різними властивостями через топологічний дефект, що містить 5- та 7-атомні кільця замість двох 6-атомних. У цьому разі одна частина нанотрубки (до дефекту) виявляється напівпровідниковою, інша – металевою. Отже, усередині однієї молекули формується гетероперехід «метал –

напівпровідник», що працює як випрямляч (рис. 13.8, а). Інший підхід пов'язаний зі створенням переходу способом деформації нанотрубки, наприклад, за допомогою голки тунельного мікроскопа (рис. 13.8, б).



а)

б)

Рисунок 13.8 – Вигляд вуглецевої нанотрубки:

а – з топологічним дефектом; б – гетероперехід на деформованій нанотрубці

На наведених прикладах показано, що можна створити дво- і тритермінальні молекулярні прилади. Зазначимо, що тут перелічені не всі розробки, що є у світі. Наступним кроком до створення елементів молекулярної мікроелектроніки було б створення молекулярних ланцюгів, де молекулярними дротами стали б полімери та вуглецеві нанотрубки. Пропонується також підхід, пов'язаний із самоорганізацією молекул за допомогою хімічних реакцій. На рис. 13.9 схематично показаний можливий ланцюг із тритермінальними молекулярними приладами, отриманий за допомогою хімічних реакцій між золотом і тіолом, а також між кремнієм та органічною кислотою [41].

На завершення необхідно зазначити, що, незважаючи на досягнення та очікувані перспективи молекулярної мікроелектроніки, вона стане продуктивною науковою дисципліною, коли фундаментальні механізми зарядового транспортування будуть зрозумілі чіткіше, ніж нині. До фундаментальних належать такі питання: як електронні кореляції впливають на зарядове транспортування в молекулі; як зміна геометрії молекули модифікує транспортування; чи впливає електронна взаємодія на локалізацію; як відбувається дисипація енергії (тепла); як контролювати цей процес тощо.

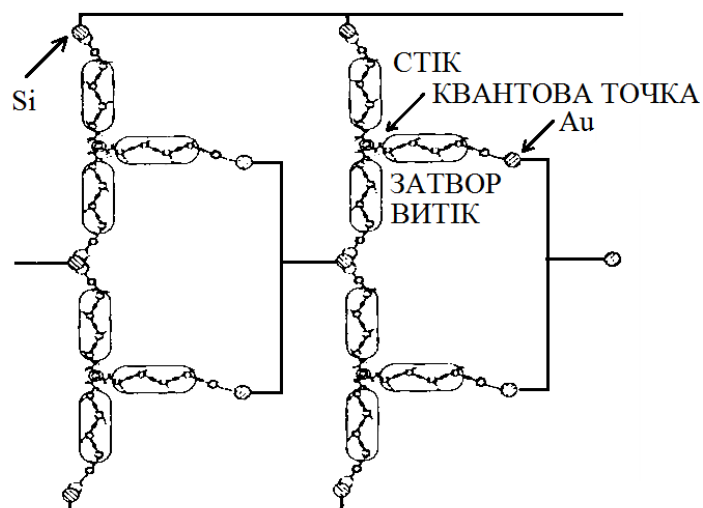


Рисунок 13.9 – Приклад молекулярного ланцюга, отриманого за допомогою самоорганізації молекул унаслідок різних хімічних реакцій

13.7 Запитання та завдання для самоперевірки

1. Які основні принципи молекулярної мікроелектроніки?
2. Плівки Ленгмюра – Блоджетт.
3. Молекулярний випрямляч. Хімічна структура, ВАХ, зонна діаграма.
4. Ефект кулонівської блокади. Енергія для перенесення одного електрона.
5. ВАХ органометалевого молекулярного кластера.
6. Протікання струму в структурі «метал – молекула – метал».
7. Які існують різновиди молекулярних транзисторів?
8. Транзистор на основі одностінної нанотрубки.
9. Гетероперехід «метал – напівпровідник» на основі нанотрубки.
10. Молекулярні ланцюги – аналоги електронних схем.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Electrical and Optical Polymers Systems / Ed. D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo et al. New York: Marcel Dekker, 1998. 1239 p.
2. Krieger Y.G. Molecular electronics: Current state and future trends. *Journal of Structural Chemistr.* 1993. Т. 34. No. 6. С. 896–904.
3. Materials Science and Technology: Processing of Polymers (Vol. 18) / Ed. H.E.H. Meijer. Weinheim: Wiley-VCH. 1997. 245 p.
4. Facchetti A., Marks T.J., Katz H.E., Veinot J. Organic Semiconductor Materials. In: Gamota D., Brazis P., Kalyanasundaram K., Zhang J. ets Printed Organic and Molecular Electronics. Boston, Springer, 2004. P. 83–159.
5. Руденко Н.Н., Силакова Т.Т. Молекулярна електроніка: сучасне і майбутнє. *Вісник Національного технічного університету України "КПІ". Серія: «Радіотехніка. Радіоапаратобудування».* 2008. № 37. С. 130–142.
6. Поплавко Ю.М., Ільченко В.І., Воронов С.А., Якименко Ю.І. Фізичне матеріалознавство. Ч. IV: Напівпровідники: навч. посіб. Київ: Політехніка, 2010. 352 с.
7. Свечніков Г.С. Молекулярна електроніка. Енциклопедія сучасної України / редкол.: І.М. Дзюба та ін.; НАН України, НТШ. Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2019. URL: <https://esu.com.ua/article-69311> (дата звернення: 14.07.2023).
8. Molecular and Organic Electronics Devices / D.K. Aswal, J.V. Yakhimi (Eds.). Nova Science Publishers, 2010. 425 p.
9. Готра З.Ю. Органічна електроніка: стан та перспективи розвитку. *Науковий вісник Чернівецького університету.* 2011. Т. 1. Вип. 1: «Фізика. Електроніка». С. 5–14.
10. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці: підручник. Суми: Сумський державний університет, 2017. 155 с.
11. Angsuman Sarkar, Chandan Kumar Sarkar, Arpan Deyasi, Debashis De, Arezki Benfdila Nanoelectronics: Physics, Materials and Devices. A volume in Micro and Nano Technologies, Elsevier, 2023. 528 p. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323918329000191> (дата звернення: 02.07.2023).
12. Handbook of Organic Electronics and Photonics 2nd Edition – November 30, 2018 / Editor: Oksana Ostroverkhova. Woodhead Publishing Hardback. 911 p.
13. Organic Electronics. Materials, Manufacturing and Applications / H. Klauk (ed.), Wiley-VCH, 2006. 428 p.

14. Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices (Optical Science and Engineering). Sam-Shajing Sun, Larry R. Dalton (Eds.). Taylor & Francis, 2008. 936 p.
15. Pope M., Swenberg C.E. Electronic processes in organic crystals and polymers. Oxford: Oxford University Press, 1999. 1328 p.
16. Buhl M., Hirsch A. Spherical Aromaticity of Fullerenes. *Chemical Review*. 2001. Vol. 101. No. 5. P. 1153–1183.
17. Bäessler H., Köhler A. Charge transport in organic semiconductors. *Top. Curr. Chem.* 2012. Vol. 312. P. 1–66.
18. Takimiya K. et. al. High-Mobility Semiconducting Naphthodithiophene Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. 132. 14. P. 5000–5001.
19. Sariciftci N.S., Braim D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., G. Stucky, F. Wudl. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. No. 6. P. 585–587.
20. Molecular and Organic Electronics Devices / D.K. Aswal, J.V. Yakhimi (Eds.). Nova Science Publishers, 2010. 425 p.
21. Ponomarenko S.A., Kirchmeyer S. Conjugated Organosilicon Materials for Organic Electronics and Photonics. *Silicon Polymers*. 2011. 235. P. 33–110.
22. Polyaniline: A theoretical study / R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.F. Wolf, L.W. Shacklette, R. Silbey, B. Themans, J.M. Andre, J.L. Bredas. *Synth. Met.* 1986. Vol. 15. No. 2–3. P. 105–114.
23. Kido J. Kohda M., Okuyama K., Nagai K. Organic Electroluminescent Devices Based on Molecular Doped Polymers. *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 61. No. 7. P. 761–763.
24. Stabb H., Punkka E., Paloheimo J. Electronic and Optic Properties of Conducting Polymer Thin Films. *Mater. Sci. and Eng.*, 1993. Vol. 10. P. 115–140.
25. Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications / Editor(s): Klaus Müllen, Ullrich Scherf. 2006. 410 p.
26. Organic Photovoltaics. Materials, Device Physics and manufacturing technologies / C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov (eds.). Wiley-VCH, 2008. 597 p.
27. Min J., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., et. al. A star-shaped D-p-A small molecule based on a tris(2-methoxyphenyl)amine core for highly efficient solution-processed organic solar cells. *J. Mater. Chem. C*. 2014. No. 2. P. 7614–7620.
28. Horowitz G. Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 365–377.
29. Нові речовини. Ч. 2: П'єзoeлектричні та сегнетоелектричні матеріали/ навч. посіб. Київ: НТУУ «КПІ», 2015. 274 с.
30. Рідкокристалічна електроніка / З. Готра та ін. Львів: Априорі, 2010. 532 с.

31. Organic Electronics: Foundations to Applications Hardcover – October 21, 2020. English Edition by Stephen R. Forrest. 1047 p.
32. Marietta G., Iacona F. Chemical and Physical property Modifications Induced by Ion Irradiation of Polymers. *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 597–640.
33. Wang Y., Mohite S.S., Bridwell L.B. et al. Modification of High Temperature and High Performance Polymers by Ion Implantation. *J. Mater. Res.* 1993. Vol. 8. No. 2. P. 338–402.
34. Sun K., Zhang S., Li P., Xia Y., Zhang X., Du D., Isikgor F.H., Ouyang J. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2015. 26(7). P. 234.
35. Cooper D.L. (editor) Valence Bond Theory. *Theoretical and Computational Chemistry*. 2002. Vol. 10, ELSEVIER. 815 p.
36. Kazantseva N.E. Magnetic particle-filled polymer microcomposites. *Polymer composites* / Sabu Tomas et al. (Eds). Weinheim, Wiley-VCH, 2012. Vol. 1. P. 613–672.
37. Млинців Л.М. Фізичні властивості і застосування ленгмюровських моно- і мульти-молекулярних структур. *Успіхи хімії*. 1983. Т. 52. № 8. С. 1263–1300.
38. Aviram A., Ratner M.A. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* 1974. 29. P. 277–283.
39. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Кулонівська блокада та одноелектронний транзистор у рамках концепції «знизу – вгору» сучасної наноелектроніки та в традиційній концепції «згори – вниз». *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2017. Т. 14. № 3. С. 5–23.
40. Meijer Han E.H., Agassant J.-F. Materials Science and Technology: Processing of Polymers (Vol. 18). Weinheim: Wiley-VCH. 1997. 787 p.
41. Mchedlov-Petrossyan N.O., Bezkravnaya O.N., Vodolazkaya N.A. Функціоналізовані рН-чутливими барвниками полімерні плівки Ленгмюра – Блоджетт. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2020. Т. 11. № 1. P. 21–35.
42. Switching in C60-fullerene based field effect transistors / G.J. Matt, Th.B. Singh, N.S. Sariciftci, A. Moutaigne Ramil and H. Sitter. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 263516.
43. Dai-Ming Tang, Eronin S., Kvashnin D. et al. Semiconductor nanochannels in metallic carbon nanotubes by thermomechanical chirality alteration. *Science*. 23 Dec 2021. Vol. 374. Issue 6575. P. 1616–1620.

Електронне навчальне видання

ГАЛАТ Олександр Борисович

ПЯТАЙКІНА Марія Ігорівна

ЩЕРБАНЬ Ігор Миколайович

ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

Навчальний посібник

для студентів спеціальностей

176 Мікро- та наносистемна техніка, 171 Електроніка,

G5 Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та радіотехніка

Електронне видання

Відповідальний випусковий І.М. Бондаренко

Редактор Л.В. Кузьміна

Комп'ютерна верстка Л.Ю. Светайло

План 2024 (перше півріччя), поз. 5.

Підп. до використання 26.12.2023

Формат pdf.

Обсяг даних 5,08 Мб

ХНУРЕ. Україна. 61166, Харків, просп. Науки, 14, E-mail: info@nure.ua

Підготовлено в редакційно-видавничому відділі ХНУРЕ
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1409 від 26.06.2003