

# ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Органические полупроводники условно можно разделить на три основных класса: молекулярные кристаллы, комплексы с переносом зарядов, поли- $\pi$ -сопряженные (полимерные, поликонъюгированные) и олигомерные цепочечные структуры.

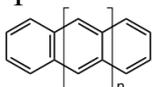
## 1. Молекулярные кристаллы

Молекулярные кристаллы, обладающие полупроводниковыми свойствами, построены из одиночных молекул органических веществ с относительно небольшой молекулярной массой (тем самым их можно разграничить от полимерных либо олигомерных систем) с сопряженными связями. К этой группе материалов относятся различные типы органических соединений, таких как полиароматические вещества, металлоорганические комплексы, многие из органических красителей, ряд природных пигментов и т.д. Ниже свойства молекулярных органических полупроводников рассматриваются на примерах наиболее типичных представителей – полиароматических соединений и металлоорганических комплексов.

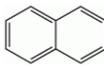
### 1.1. Молекулярные полупроводники на основе полиароматических соединений

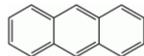
В состав данной группы молекулярных полупроводников входят циклические низкомолекулярные ароматические кристаллические соединения, имеющие ароматические кольца с системой сопряженных двойных связей.

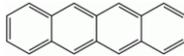
Типичным примером является гомологический ряд полиароматических

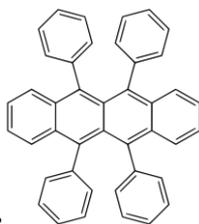
соединений – аценов .

**Бензол**  $C_6H_6$  в твердом состоянии полупроводником не является,  $E_g = 6$  эВ.

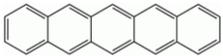
**Нафталин**  $C_{10}H_8$   также полупроводником не является,  $E_g = 5$  эВ.

**Антрацен**  $C_{14}H_{10}$  ,  $E_g = 3,9$  эВ; проявляются признаки полупроводниковых свойств, обладает выраженной флуоресценцией в голубой области спектра (400-500 нм) при действии УФ излучения.

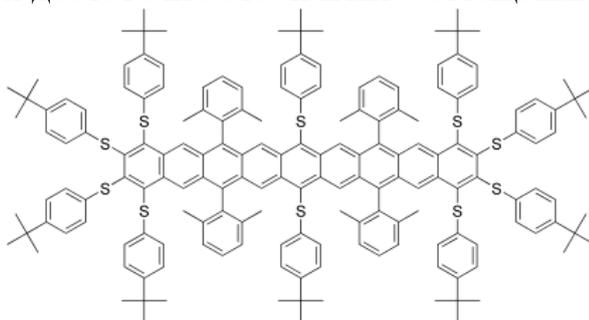
**Тетрацен**  $C_{18}H_{12}$   – типичный полупроводник оранжевого цвета с  $E_g = 2,8$  эВ. При введении в состав тетрацена четырех фенильных



групп образуется рубрен  $C_{42}H_{28}$ , полупроводник красного цвета, представляющий реальный интерес для создания органических светодиодов и полевых транзисторов.

**Пентацен**  $C_{22}H_{14}$   полупроводник темного сине-фиолетового цвета,  $E_g = 2,2$  эВ.

**Гексацен**  $C_{26}H_{16}$  (кристаллы черно-зеленого цвета), **гептацен**  $C_{30}H_{18}$ , **октацен**  $C_{34}H_{20}$ , **нонацен**  $C_{38}H_{22}$  – нестабильные в отношении фото- и окислительной деструкции полупроводниковые соединения, которые могут использоваться либо в составе матриц, либо в виде более стабильных замещенных (функционализированных) производных. Примером таких соединений являются достаточно стабильные замещенные нонацены типа:

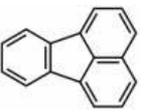


Наряду с полиаценами, характеризующимися линейным расположением бензольных колец, из полиароматических соединений могут быть построены и другие гомологические ряды, включающие, например,

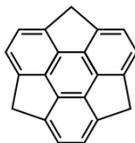
трифенилен , перилен  (кристаллы желтого цвета), коронен  $C_{24}H_{12}$  «супербензол», также желтого цвета, входящий в состав

минерала карпатита, овален , дибензокоронен ,

гексабензокоронен . При введении пятичленных циклов многообразие таких рядов возрастает, например, от флуорантена  $C_{16}H_{10}$

до бензофлуорантена  и коранулена   $C_{20}H_{10}$ .

Углеродные остовы таких неплоских, чашеобразных, молекулы коранулена



$C_{20}H_{10}$  и суманена  $C_{21}H_{12}$  можно рассматривать как простейшие фрагменты фуллеренов; известны и более крупные чашеобразные молекулы типа  $C_{30}H_{10}$  и  $C_{36}H_{10}$ .

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  полиароматических соединений снижается при увеличении количества ароматических колец, причем в ряде случаев эта зависимость описывается уравнением:

$$E_g \approx 2\gamma M^{-1/2} = 2\gamma(a/L_a),$$

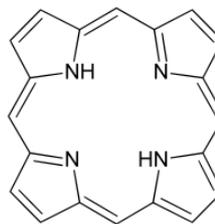
где  $\gamma$  является мерой ррт взаимодействия,  $M$  – число ароматических колец в молекуле или молекулярном кластере,  $a$  – постоянная решетки,  $L_a$  – размер кристаллита. С другой стороны, ряд энергетических параметров (потенциалы ионизации, сродство к электрону), в том числе ширина запрещенной зоны, таких полупроводников в гомологических рядах с родственной структурой может быть аппроксимирован корреляционной функцией числа  $\pi$ -электронов  $n$ :

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

где  $a, b, k$  – постоянные.

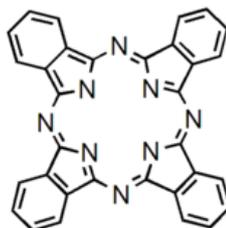
## 1.2. Полупроводниковые металлоорганические комплексы

Металлоорганические комплексы — низкомолекулярные вещества, молекула которых содержит в центре атом металла, например, фталоцианин меди. Эти материалы часто обладают способностью к полимеризации. Полупроводниковыми свойствами могут обладать многие металлоорганические комплексы с центральным атомом металла, способным образовывать межмолекулярные связи за счет перекрывания  $d-d$  либо за счет  $d-\pi$ -электронов. Примерами таких соединений являются металлокомплексы



на основе макроциклических порфиринов

, фталоцианинов



(тертаазобензопорфиринов) колец, соединенные

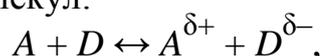
, состоящих из изоиндольных  $sp^2$ -гибридизованными атомами азота.

Ряд из этих веществ, особенно из класса металлфталоцианинов, легко кристаллизуются, способны сублимироваться без разложения и обладают исключительно высокой химической и термической стабильностью – вплоть до 400-500<sup>o</sup>C (в вакууме и до 900<sup>o</sup>C). Выраженные оптические свойства – например, высокий коэффициент поглощения в видимой части спектра, обусловлен наличием 18 электронов в кольце сопряжения у фталоцианина.

Молекулярные структуры на основе фталоцианинов и их аналогов находят применение при создании тонкопленочных транзисторов, полупроводниковых сенсоров, фотопреобразователей и др. полупроводниковых устройств.

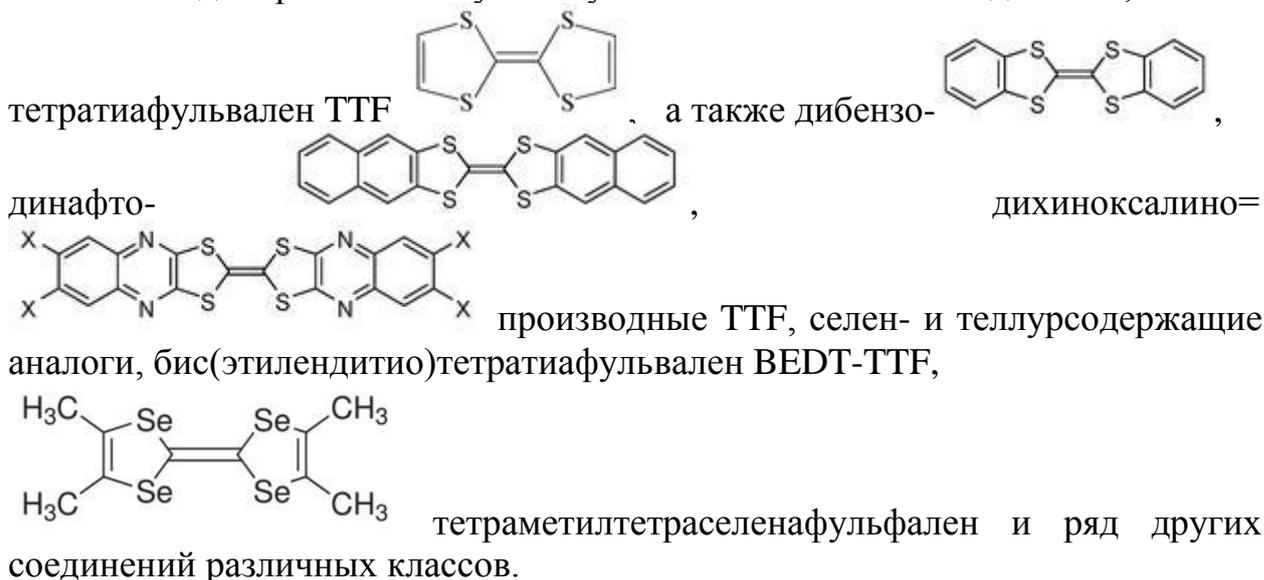
## 2. Молекулярные комплексы с переносом заряда

Обладающие полупроводниковыми свойствами комплексы с переносом зарядов (КПЗ) включают комбинацию электронодонорных *D* и электроноакцепторных *A* молекул:

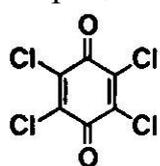
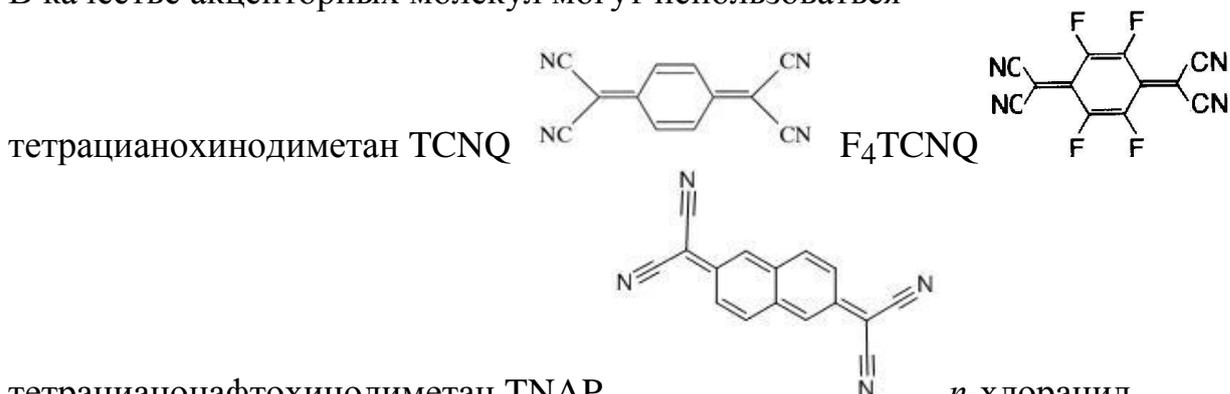


где  $\delta$  – степень переноса заряда ( $0 < \delta < 1$ ). При полном переносе заряда с донорной на акцепторную молекулу образуются ион-радикальные соли  $A^+D^-$ , которые в ряде случаев также обладают полупроводниковыми свойствами.

Роль донорных молекул могут выполнять такие соединения, как



В качестве акцепторных молекул могут использоваться

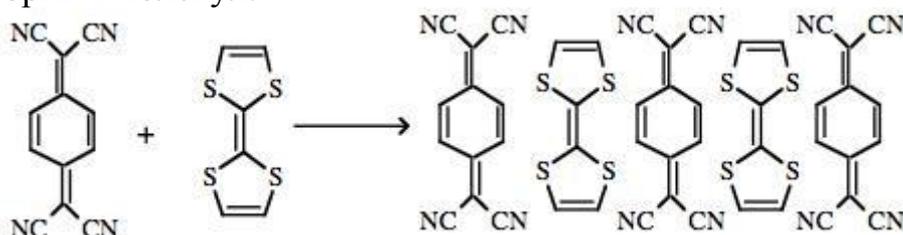


, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон DDQ



другие.

Образование полупроводникового КПЗ происходит в результате формирования упорядоченной структуры с чередованием донорных и акцепторных молекул:



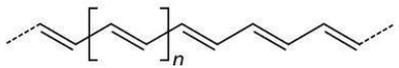
Наличие планарности у молекул TCNQ и TTF с выраженной системой  $\pi$ -сопряжения способствует их укладыванию в регулярные слои либо стопки со степенью переноса заряда  $\delta=0,48-0,67$  (необходимой для появления выраженной электрической проводимости является значение  $0,25 \leq \delta \leq 1$ ).

Важной особенностью как полупроводниковых КПЗ, так и ион-радикальных солей, является наличие у них пространственной упаковки, причем при близких размерах молекул донора и акцептора кристалле они могут чередоваться, расположение молекул в соседних цепочках может быть одинаковым либо сдвинутым, располагаться зигзагом либо иным способом.

В настоящее время известны сотни такого рода КПЗ с разнообразными полупроводниковыми свойствами, представляющими большой интерес для создания полупроводниковых материалов (в том числе для полевых транзисторов).

### 3. Поли - $\pi$ -сопряженные (поликонъюгированные) полимеры

Простейшим представителем класса полимерных полупроводниковых соединений является транс-полиацетилен *trans*-(CH) $_x$ , углеродный скелет которого представляет собой чередование двойных и одинарных связей


 Атом углерода содержит три  $sp^2$ -гибридизованных  $\sigma$ -электрона, образующих глубокие уровни, и один  $\pi$ -электрон с симметрией  $2p_z$ , участвующий в формировании  $\pi$ -зоны. Если бы в  $trans$ -(СН) $_x$  имело место сопряжение двойных связей, то это соединение обладало бы свойствами металла, так как в его ячейке Вигнера-Зейтца располагался бы один атом углерода с ненасыщенной (частично заполненной) зоной валентных электронов.

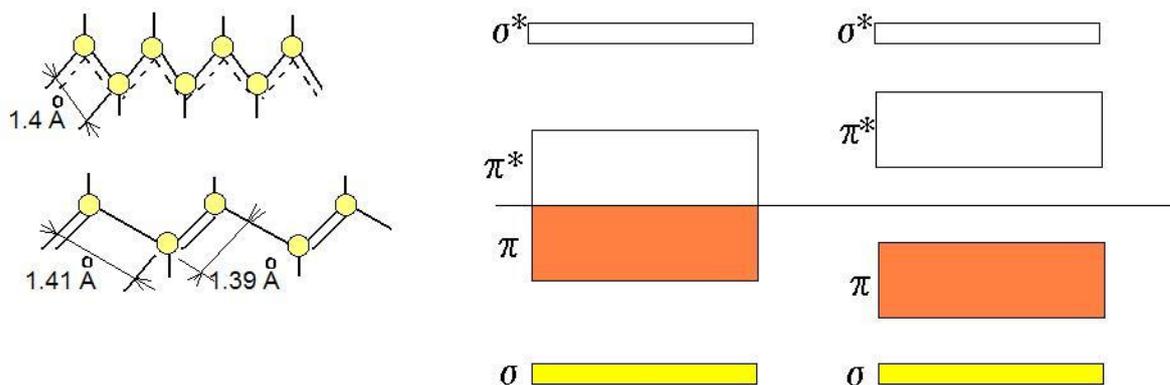
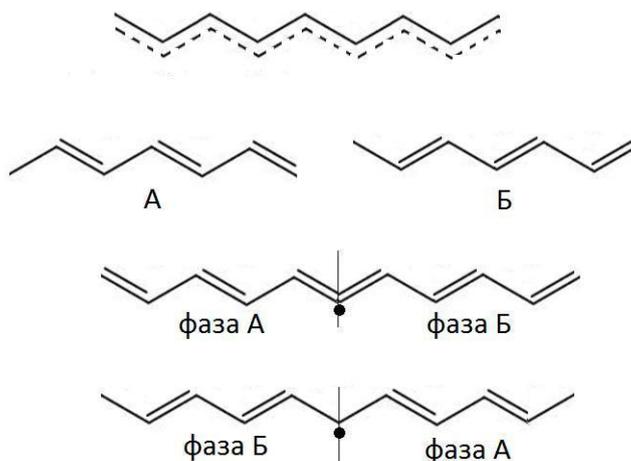


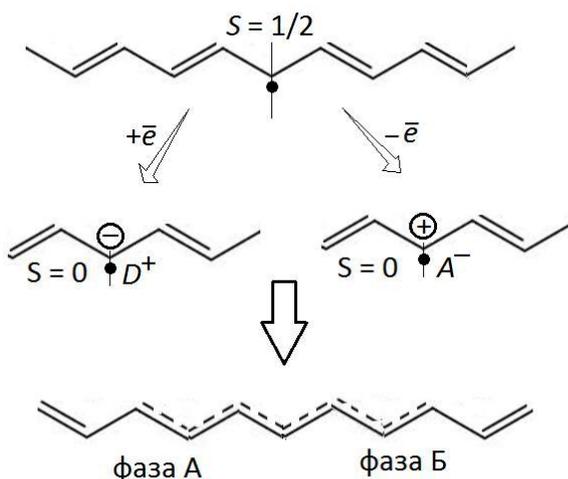
Рис. 1. Строение молекулы  $trans$ -(СН) $_x$  при наличии сопряжения (слева вверху) и в условиях альтернирования связей (слева внизу) и соответствующие этим конфигурациям зонные схемы (справа)

Однако согласно теореме Пайерлса такая одномерная регулярная цепочка узлов является неустойчивой относительно деформации, вызывающей удвоение периода решетки  $a$ . Такого рода деформации вызваны электрон-фононным взаимодействием, в результате которого происходит альтернирование связей – разделением их на одинарные и двойные. В рамках модели Су, Шриффера и Хигера с учетом двукратного вырождения альтернированных структур (А и Б) возможно возникновение дефектов альтернирования связей:



В результате происходит образование солитонов (одиночных волн,

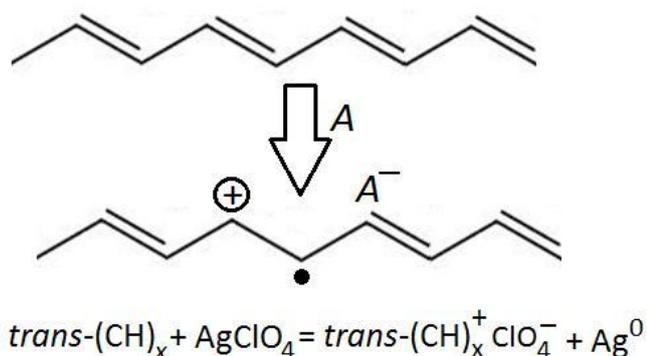
обусловленных автолокализацией электрон-фоонных состояний) со спином  $1/2$  - нейтральный солитон ( $S_0$ ), и заряженные солитоны со спином, равным нулю ( $S_1$  и  $S_2$ ). В случае транс-полиацетилена солитон можно рассматривать как топологический дефект альтернирования связей, делокализованный в пределах нескольких связей таким образом, что фаза *A* постепенно переходит в фазу *B* постепенно. Заряженные солитоны образуются в результате захвата электронов либо дырок от примесных допирующих атомов нейтральным солитоном.



На границе фаз (доменов) А и Б существует достаточно протяженная «стенка», включающая 10–14 атомов углерода, обусловленная некоторой делокализацией радикала. Это также можно рассматривать и как эффект делокализации солитона.

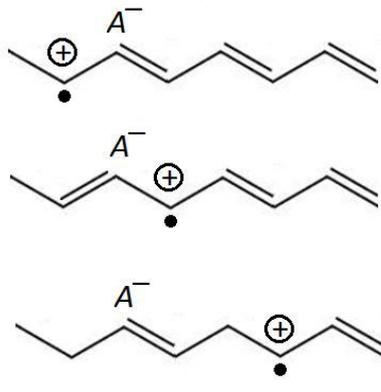
Характерно, что нейтральные солитоны, обладая спином  $1/2$ , но не имея заряда, обуславливают парамагнетизм  $trans-(CH)_x$  не будучи при этом носителями тока. С другой стороны, заряженные солитоны обладая зарядом и нулевым спином, можно характеризовать как бесспиновые носители тока, не проявляясь непосредственно в спектрах ЭПР.

Таким образом, электрическая проводимость  $trans-(CH)_x$  обусловлена в первую очередь наличием донорных либо акцепторных примесей в комбинации со структурной перестройкой цепи (альтернированием связей). Если в процессе допирования участвуют фрагменты цепи, не являющиеся дефектными, то солитоны рождаются парами, причем при невысоких уровнях допирования энергетически более выгодным является образование не несвязанной солитон-солитонной пары, а полярона, фактически являющегося ион-радикальным связанным состоянием:

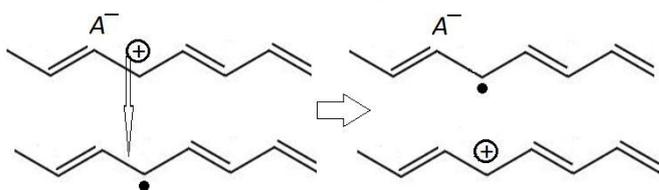


Таким образом, электрическая проводимость  $trans-(CH)_x$  может быть обусловлена двумя принципиально различными механизмами проводимости – движением квазичастиц – бесспиновых заряженных солитонов или биполяронов, и, при высоких уровнях допирования, движением электронов вследствие перекрывания валентной зоны, зоны проводимости и солитонной зоны.

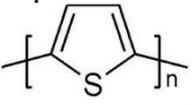
Движение заряженного солитона:

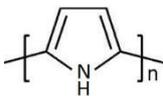
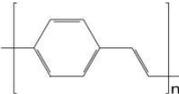


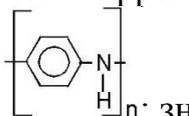
Зарядовый обмен между цепями:



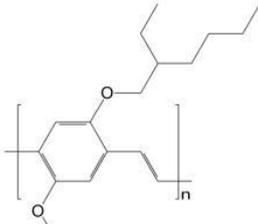
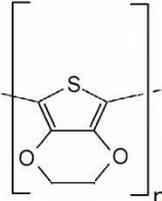
Наряду с рассмотренным выше транс-полиацетиленом, известен ряд других полимеров с полисопряженными связями и высокой электрической

проводимостью. Типичными примерами являются политиофен ,

полипиррол , поли-*n*-фениленвинилен , полианилин

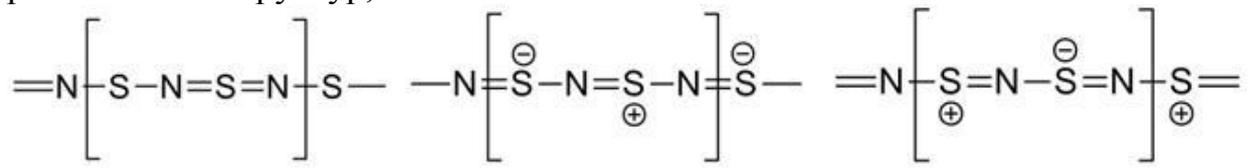


; значительный практический интерес представляют более сложные

их производные: МЕН-PPV , PEDOT  и др.

Наряду с рассмотренными выше полисопряженными полимерами суглеродным каркасом, существуют полимерные соединения с сопряженными связями, не содержащие атомов углерода, но, так же как и полиеновые соединения, характеризующиеся высокой электрической проводимостью. Интересным примером таких полимеров является

полимерный нитрид серы  $(\text{SN})_x$  *политиазил* – золотистого (бронзового) цвета полимер с металлическим блеском. Сопряжение связано с наличием резонансных структур,



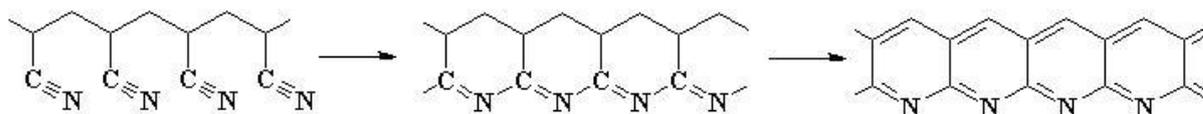
связанных ковалентными связями, что обуславливает достаточно высокую подвижность носителей зарядов вдоль цепи.

На примере получения полимерного нитрида серы можно продемонстрировать специфический тип полимеризации монокристаллов мономеров, называемый «топохимическая полимеризация». При такой полимеризации структура мономерного кристалла и полимера оказываются связанными, а ход полимеризации определяется исходной ориентацией молекул в монокристалле мономера. Топохимическим этот процесс считается потому, что в нем молекулы претерпевают минимальные перемещения; соответственно, процесс протекает при весьма небольшом поглощении либо выделении энергии, а молекулы в кристалле-мономере должны иметь подвижность, достаточную для сближения на необходимое расстояние (порядка 3 Å). Такая полимеризация, в частности,  $\text{S}_2\text{N}_2$  с образованием  $(\text{SN})_x$ , протекает даже при температуре жидкого азота, хотя и требует достаточно длительно времени, порядка двух месяцев.

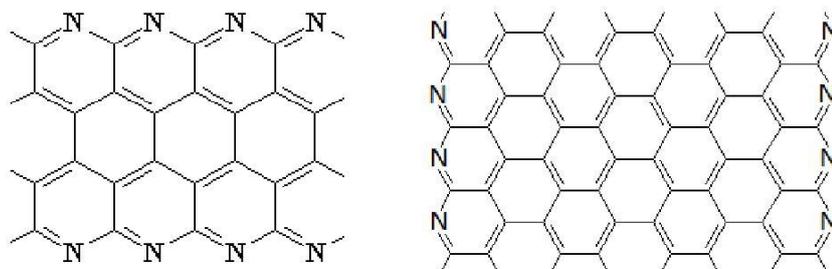
Наличие атомов серы в полимерном нитриде серы обуславливает возможность образования дисульфидных мостиков между полимерными цепями, обеспечивающими подавление пайерлсовских искажений и формирование элементов трехмерной сопряженной структуры.

С точки зрения электронной структуры  $(\text{SN})_x$  можно отнести к анизотропным трехмерным полуметаллам. Ввиду подавления эффекта Пайерлса это вещество не только обладает повышенной электрической проводимостью, но и переходит в сверхпроводящее состояние при низких температурах (ниже 0,26 К). Значительный интерес к этому соединению связан не только с тем, что оно представляет собой неметаллический сверхпроводник, но и электропроводящий полимер, не содержащий атомов углерода.

Наряду с рассмотренными выше, полимеры с системой поли- $\pi$ -сопряженных связей могут формироваться в результате частичной термической деструкции полимеров-диэлектриков с углеродным каркасом, связанным насыщенными связями. Типичным примером такого процесса является образование цепей полисопряжения при термической обработке полиакрилонитрила с потерей части атомов водорода:



Возможно дальнейшее сшивание с потерей части атомов азота с образованием аморфного углерода с небольшим содержанием атомов азота. Такая структура близка к образующейся в процессе формирования углеродно-волоконных материалов из полиакрилонитрильных нитей.



Продукты пиролиза полимеров, иногда называемые пирополимерами, в ряде случаев характеризуются полупроводниковыми свойствами; для стадий глубокой карбонизации (формирование полимерных углей) свойства близки к таковым для графита и различных форм аморфного углерода.

Кластеры с поли- $\pi$ -сопряженными связями (их можно отнести к олигомерным полиеновым либо, точнее, олигоеновым фрагментам) в диэлектрической полимерной матрице могут образовываться при частичной термической дегидратации поливинилового спирта. Число сопряженных двойных связей в таких кластерах может варьироваться от единиц до сотен, в зависимости от степени пиролиза исходного полимера.