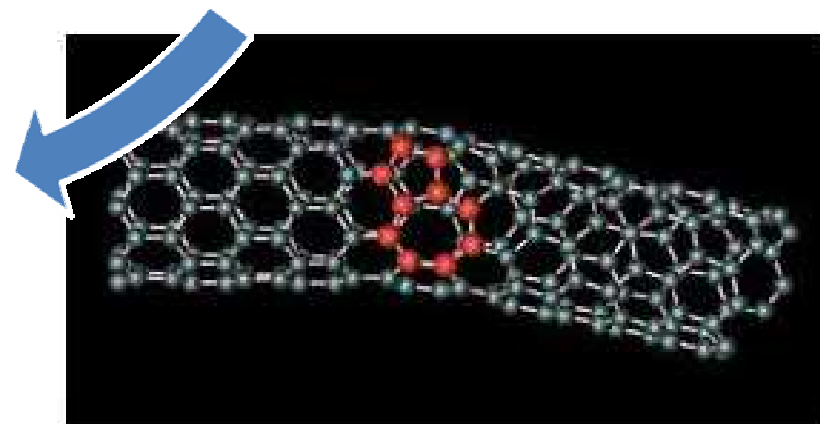
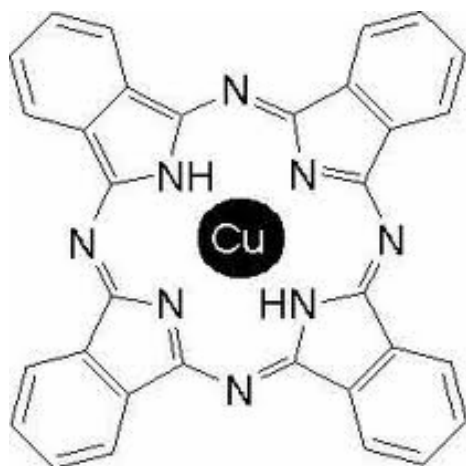
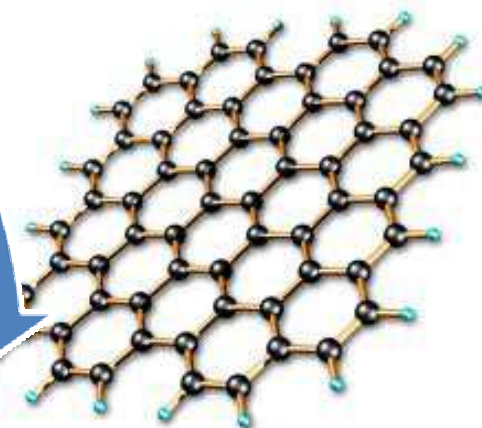
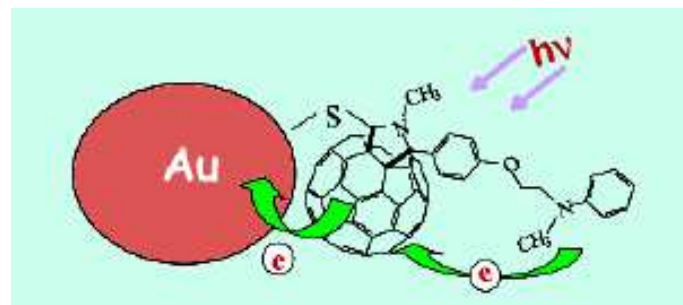
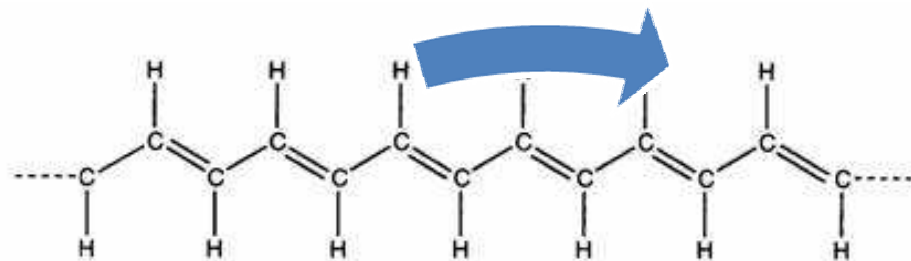
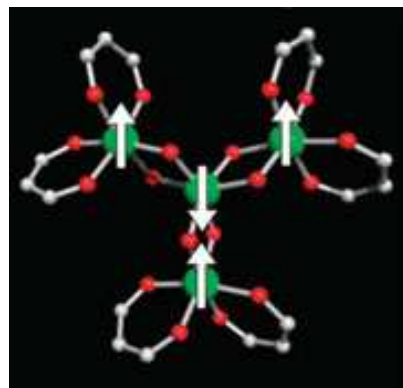
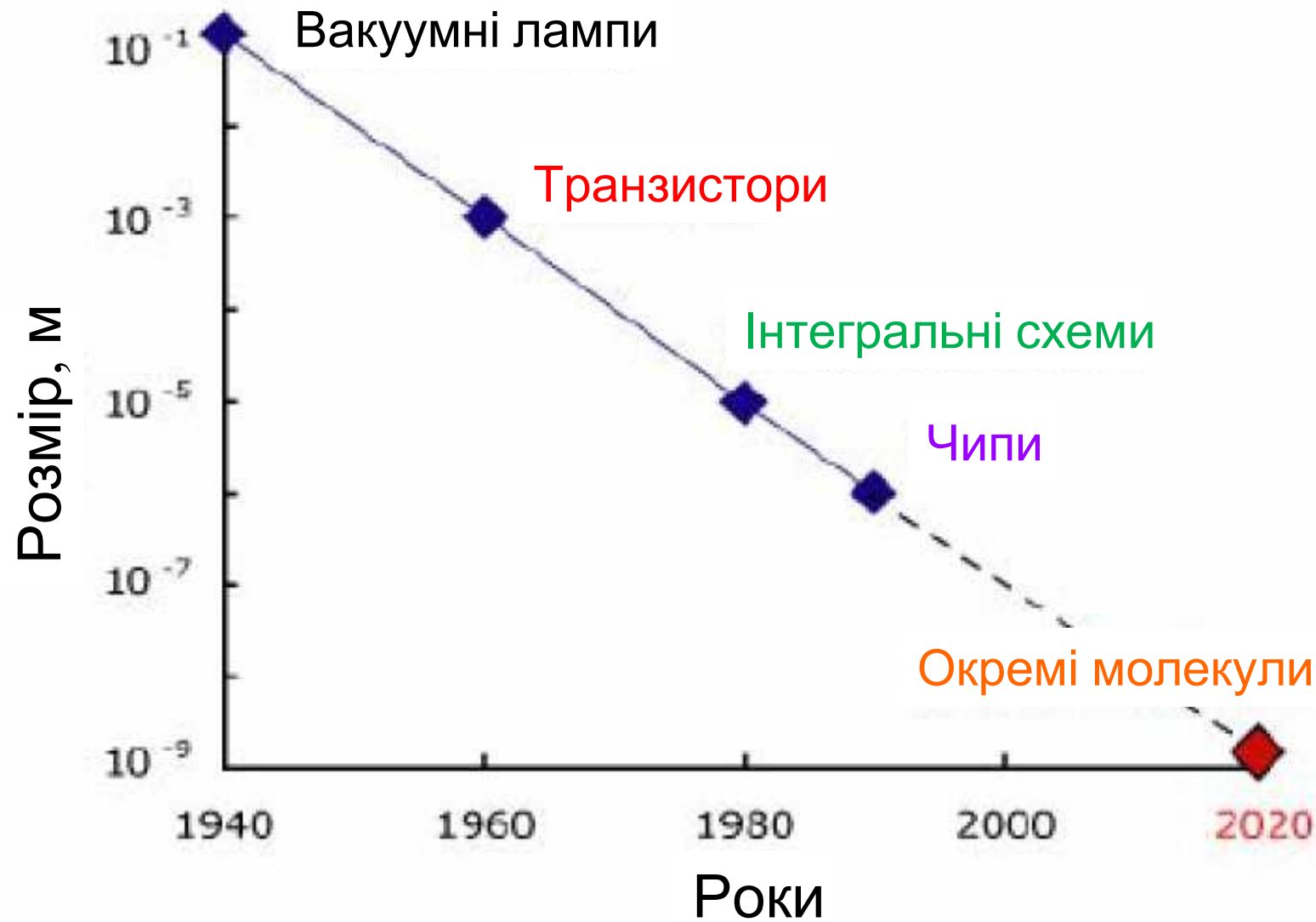


Елементи молекулярної електроніки



1. Чому молекулярні провідники є цікавими ?
- 2. У чому відмінність молекулярних металів і напівпровідників від звичайних?
- 3. Класи молекулярних напівпровідників.
- 4. Механізм переносу заряду у молекулярних матеріалах.
- 5. Застосування молекулярних металів і напівпровідників.

Кроки до молекулярної електроніки



Історичні віхи органічної електроніки

- 1) У 1974 році Aviram і Ratner запропонували ідею молекулярного діода для випрямлення струму (Chem. Phys. Lett 29 (1974) 277)
- 2) 1985 – Відкриття фулеренів
- 3) 1991- Відкриття вуглецевих нанотрубок
- 4) 1997 - Вперше продемонстровані одноелектронні транзистори на вуглецевих нанотрубках (які працюють при низькій температурі) в [Delft University](#) та [UC Berkeley](#)
- 5) 2000 - Нобелівська премія з хімії з відкриття провідних полімерів
- 6) 2007 - компанія [Sony](#) повідомила про перший повнокольоровий гнучкий пластиковий дисплей, в якому всі транзистори і світловипромінюючі піксели були зроблені з органічних матеріалів.
- 7) Органічні польові транзистори на основі рубрену показали найвищу рухливість носіїв заряду $20\text{--}40 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
- 8) 2008 - компанія [Universal Display Corporation](#) успішно продемонструвала білий органічний світловипромінюючий діод з ефективністю 102 лм/ Вт і яскравістю 1000 кд/м^2 . Це досягнення перевершує ефективність ламп розжарювання, які мають $\sim 15 \text{ лм/Вт}$ і люмінесцентних ламп, які мають $60\text{--}90 \text{ лм / Вт}$.
- 9) У березні 2014 року [Konica Minolta](#) розробила найефективнішу в світі органічну панель освітлення з ефективністю 131 лм/ Вт для випромінюючої площі панелі $15 \text{ квадратних сантиметрів}$.
- 10) 8 лютого 2016 компанія [Heliatek R & D](#) досягла новий світовий рекорд для прямого перетворення сонячного світла в електричну енергію з використанням органічних фотовольтаїчних елементів побудованих на малих молекулах, з ККД $13,2\%$.



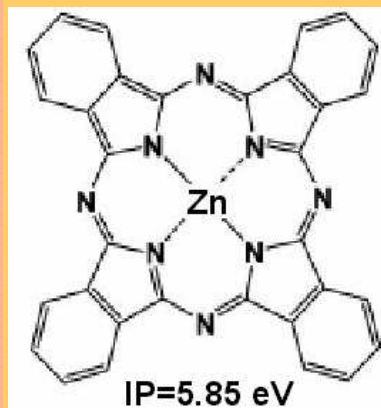
Переваги молекулярних матеріалів

- Відносна дешевизна, мала щільність

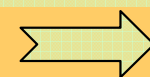
- Легкість хімічного модифікування

- Високий коефіцієнт поглинання, $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$

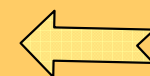
- Можливість виготовлення гнучких тонкоплівкових пристроїв великої площі методом друку,



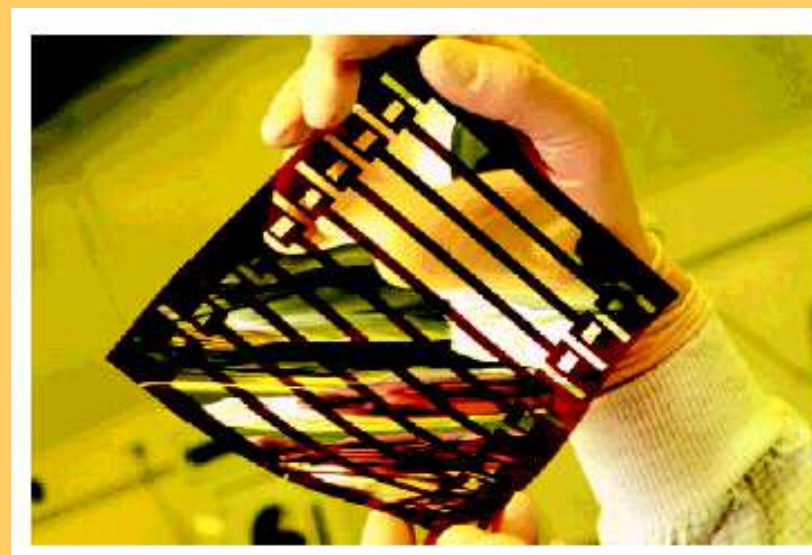
$\text{IP}=6.95 \text{ eV}$



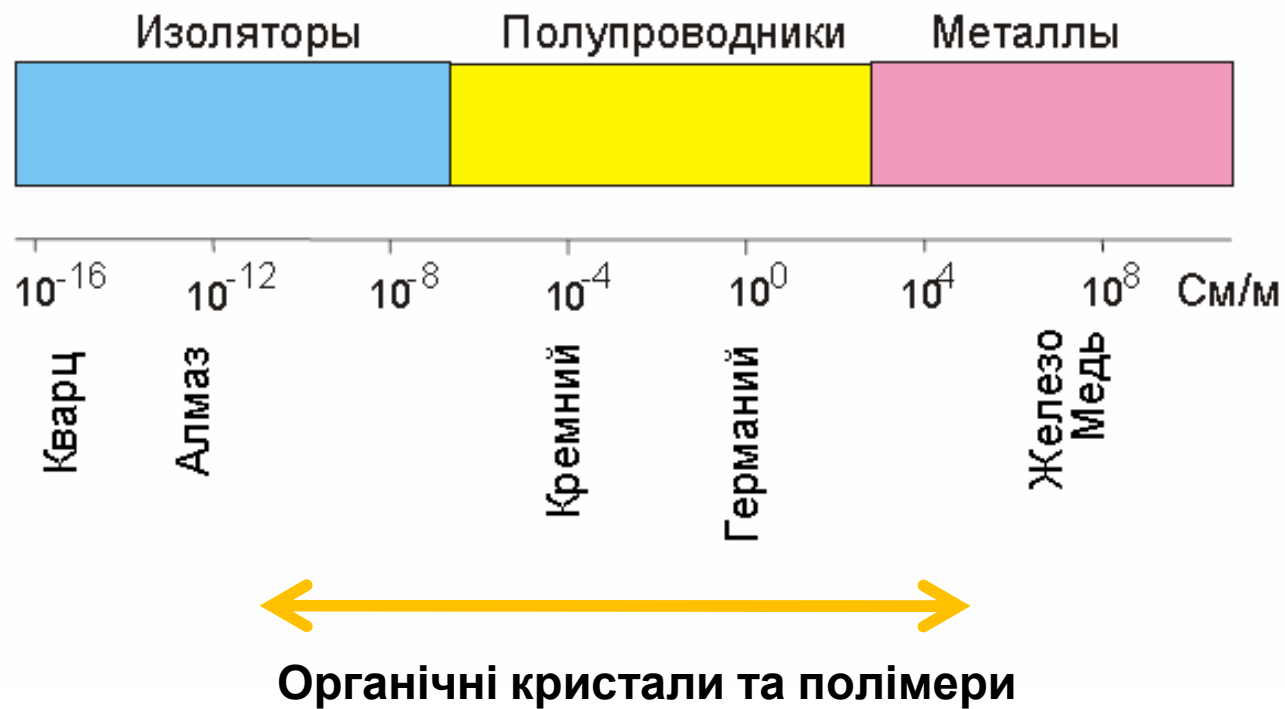
$\text{IP}=5.85 \text{ eV}$



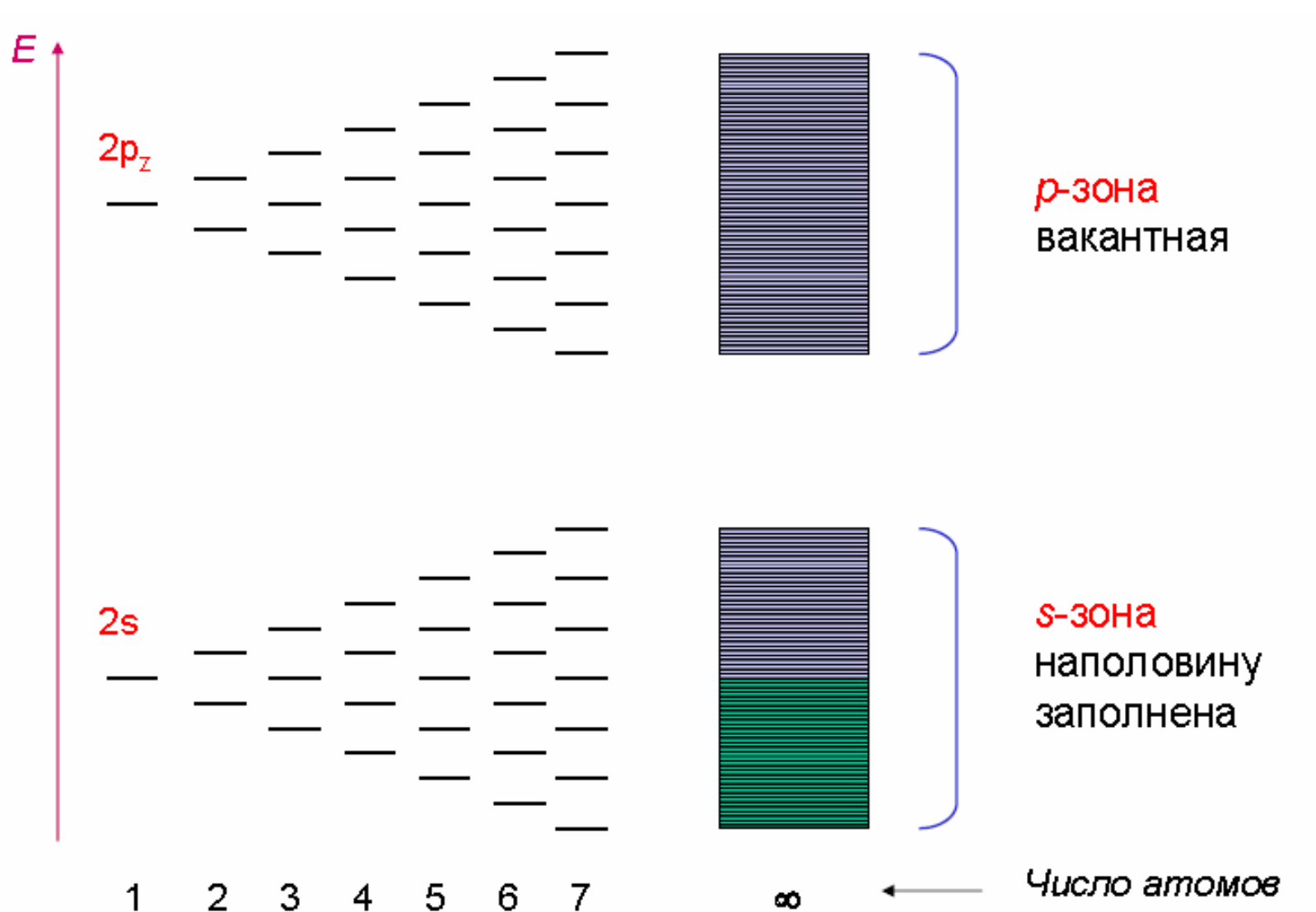
Тонка плівка товщиною 100 нм поглинає більшість фотонів



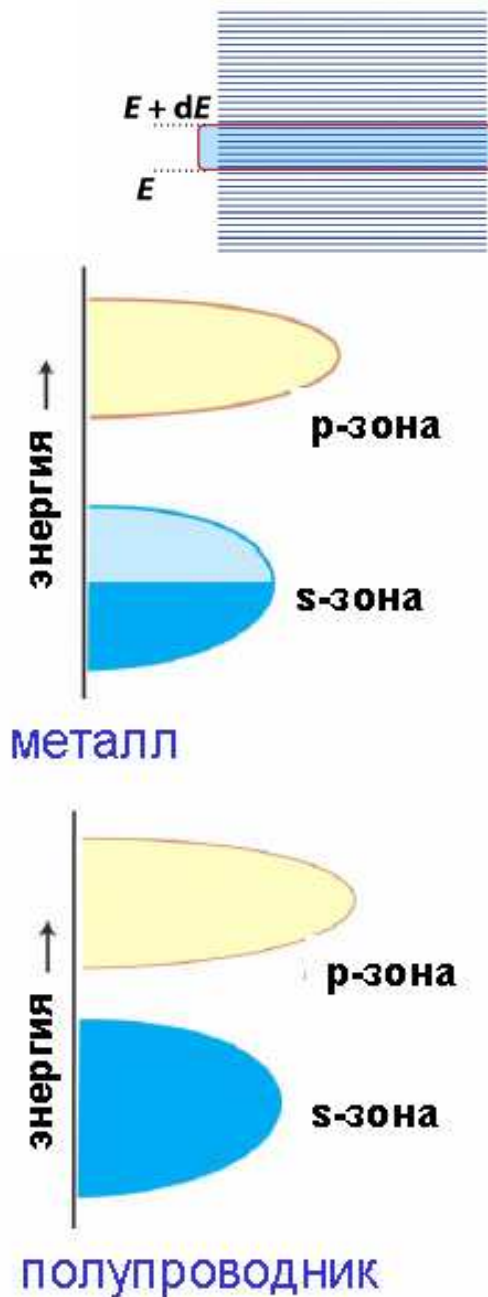
Шкала провідності матеріалів



Формування зонної структури літію



Щільність станів

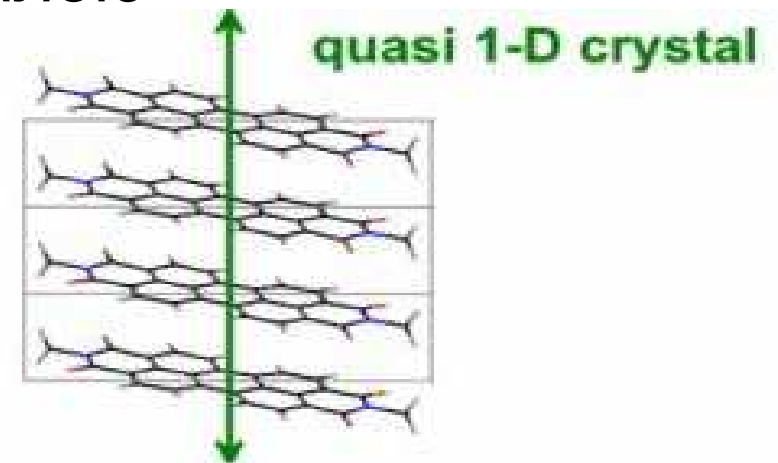


Особливості електронних станів у кристалічних неорганічних матеріалах

- Носії заряду перебувають у періодичній впорядкованій решітці;
- Носії заряду делокалізовані;
- Рухливість носіїв заряду є досить великою;
- Рух носіїв заряду може бути ізотропним

Молекулярні системи

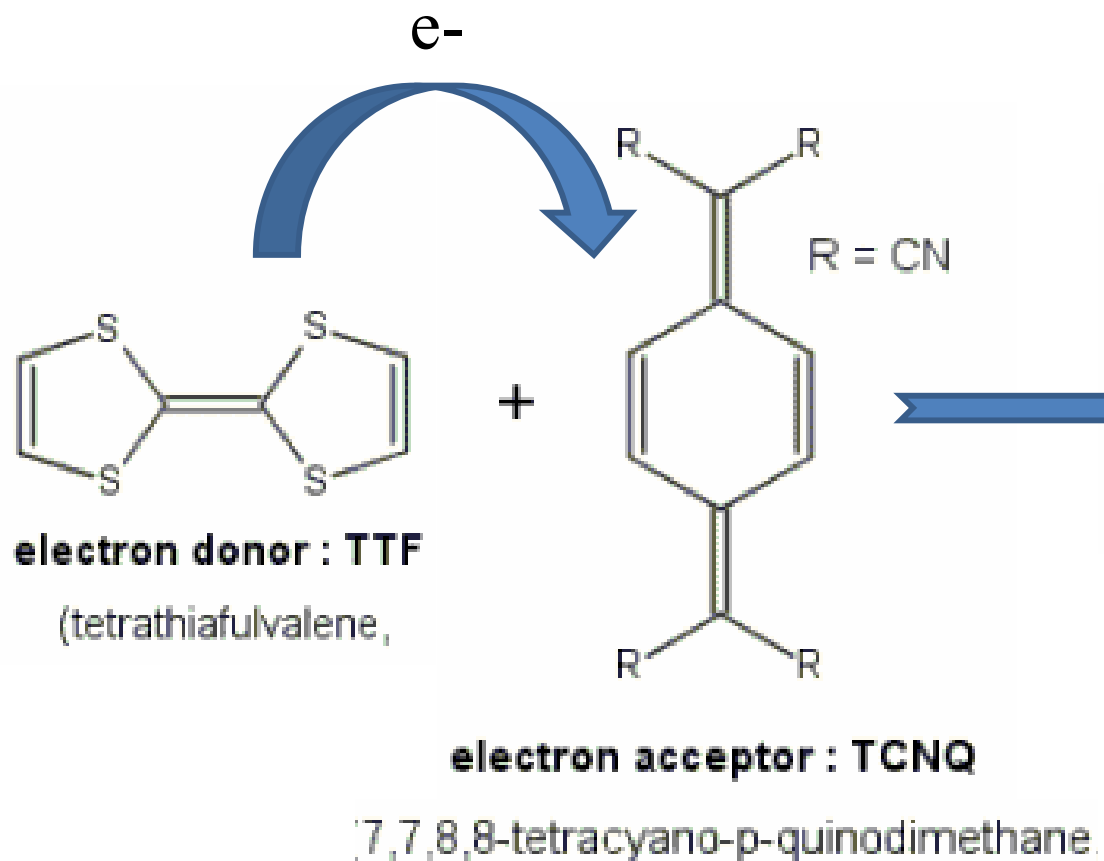
1. Невпорядкованість, слабкий зв'язок між молекулами:
2. Зонна теорія не завжди є прийнятною
3. Сильний зв'язок електрона з молекулою: локалізовані стан
4. Ефективна маса електрона є великою: полярони
5. Рухливість носіїв заряду є дуже малою
6. Анізотропія руху електронів



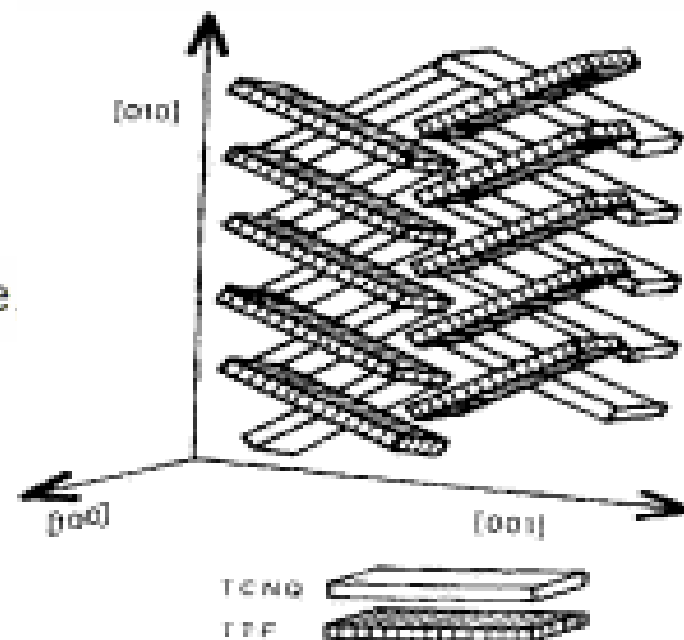
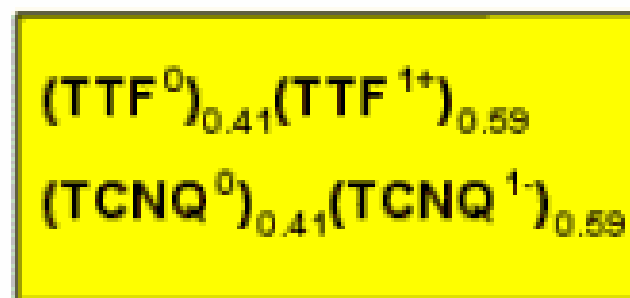
Класи молекулярних напівпровідників

- 1. Комплекси з переносом заряду**
- 2. Вуглецеві кластери і графітові сітки**
- 3. Кон'юговані полімери**

Комплекси з переносом заряду (1)



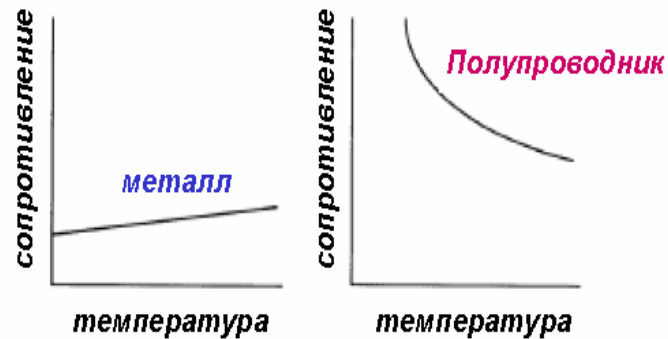
Сіль Бечгаарда:
 чорні, електропровідні кристали



вид структури стопок TTF-TCNQ

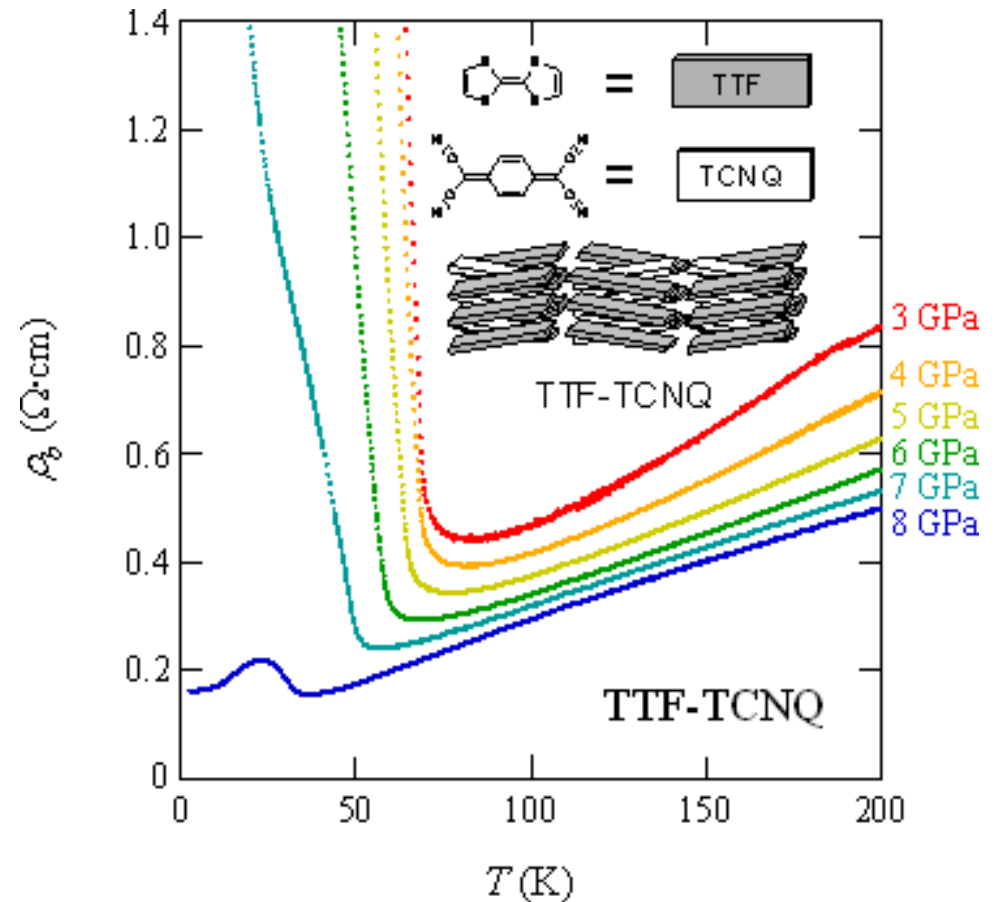
Комплексы з переносом заряду (2)

Опір як функція температури

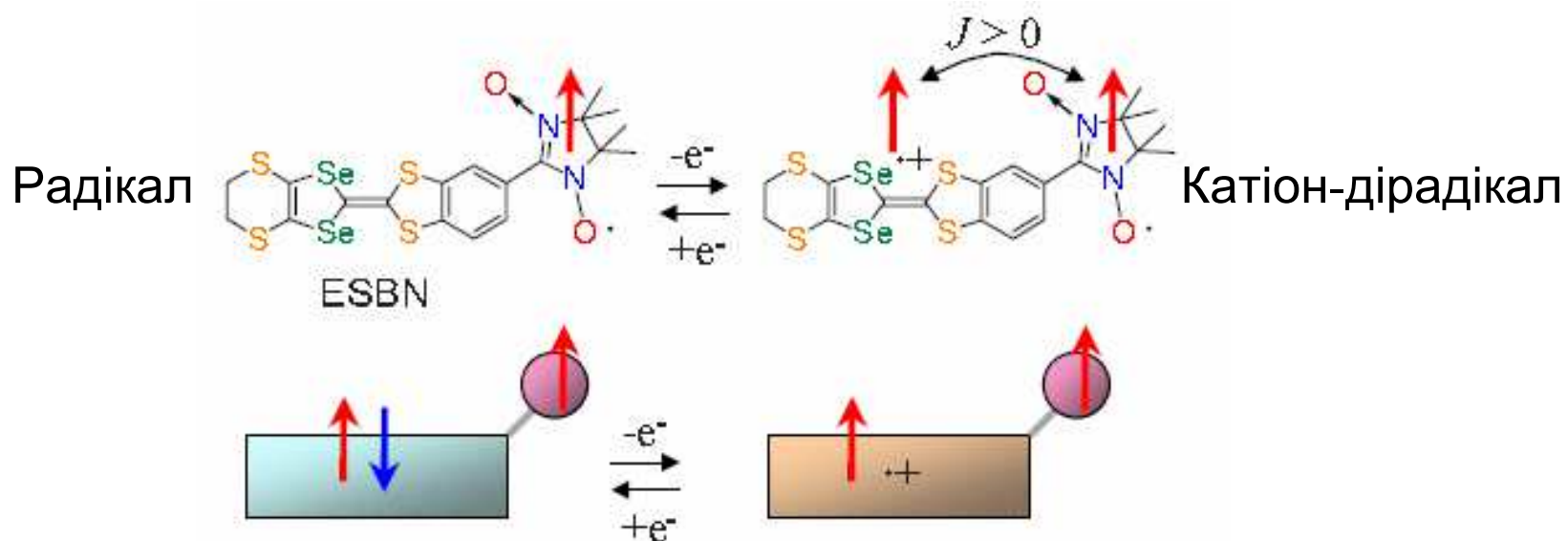


1. Сопротивление металлов увеличивается при нагревании – подвижность носителей уменьшается под действием вибраций решетки
2. Сопротивление полупроводников уменьшается при нагревании – большее число носителей может перейти в зону проводимости

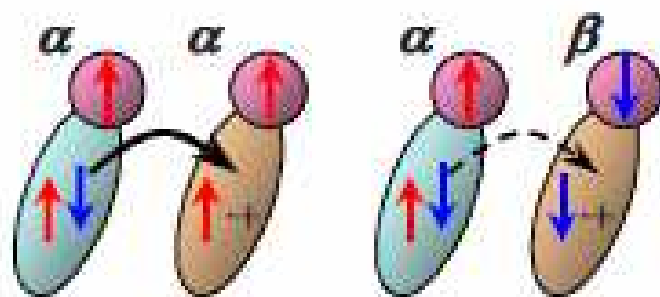
Температурна залежність опору (TTF)(TCNQ) для різних значень прикладеного тиску



Комплекси з переносом заряду (3)

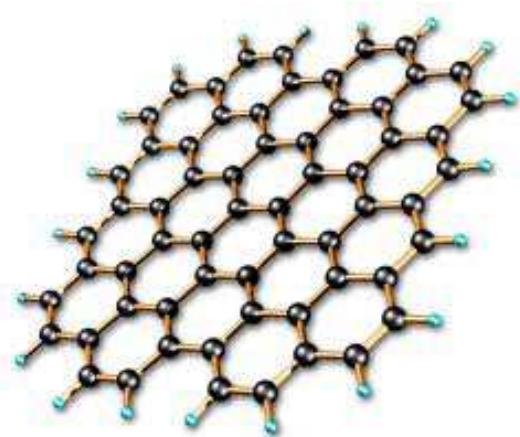


У цих молекулярних системах співіснує провідність і магнетизм без присутності будь-яких магнітних неорганічних іонів



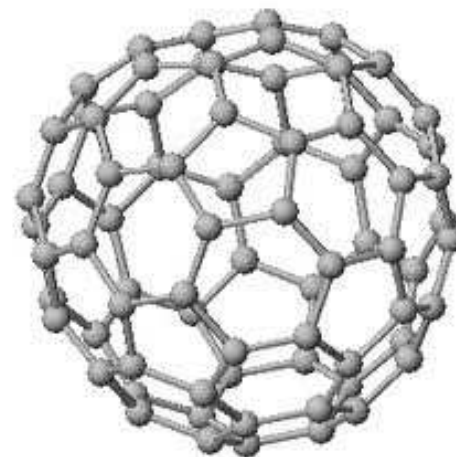
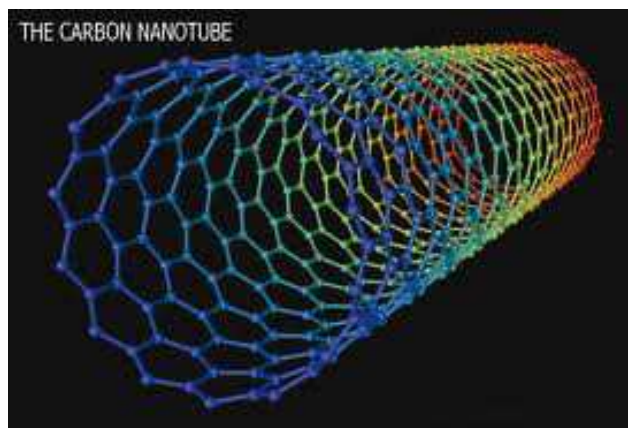
Перенос електрона є спін-залежним, ці процеси вивчає спінтроніка

Вуглецеві кластери і графітові сітки



Графен

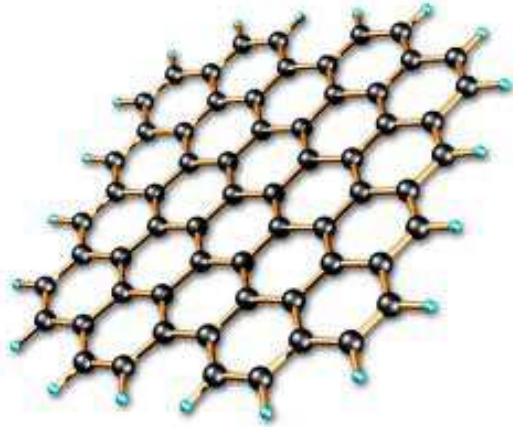
Вуглецеві трубки



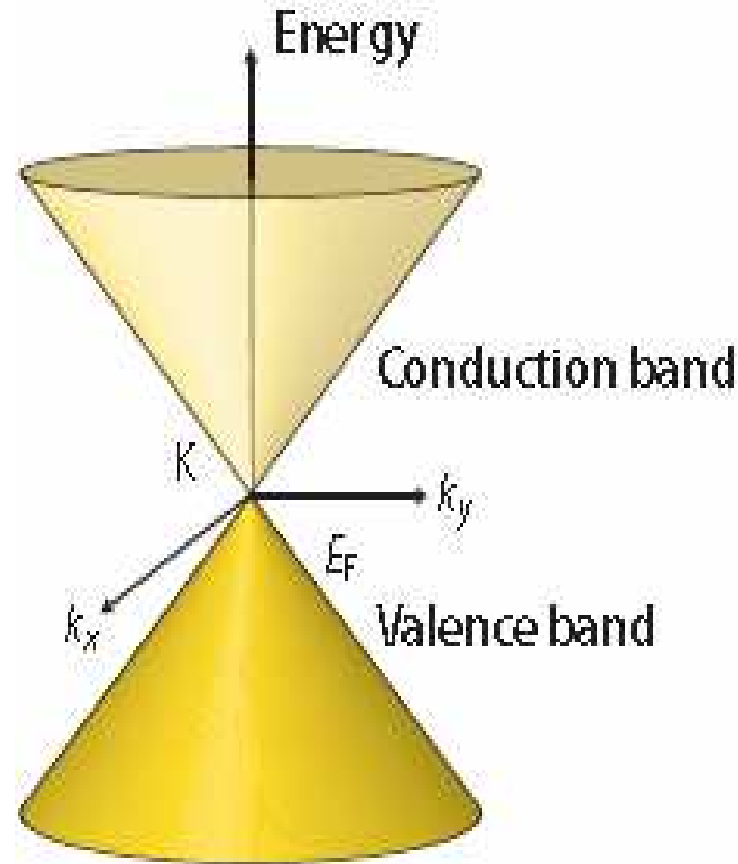
Фулерени

Графен

2010 - Нобелівська премія з фізики за відкриття графену

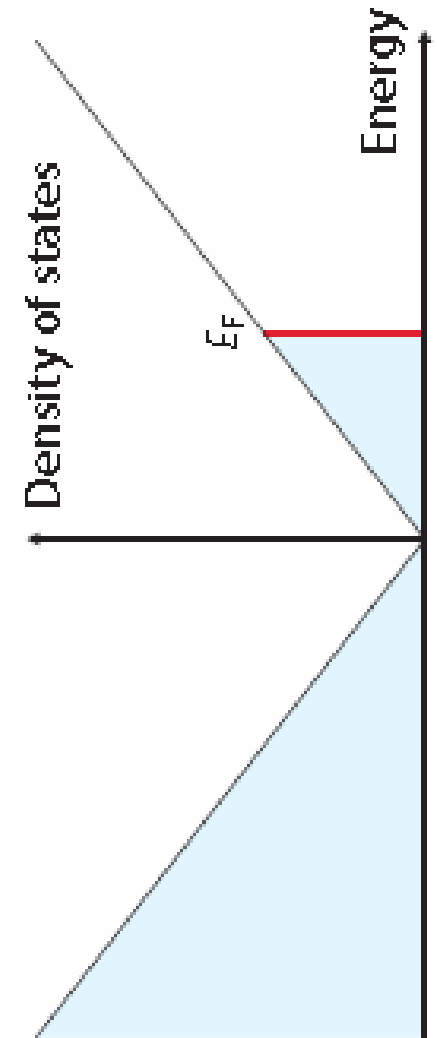


- Безщілінний напівпровідник
- Носії заряду ведуть себе як безмасові релятивістські частинки

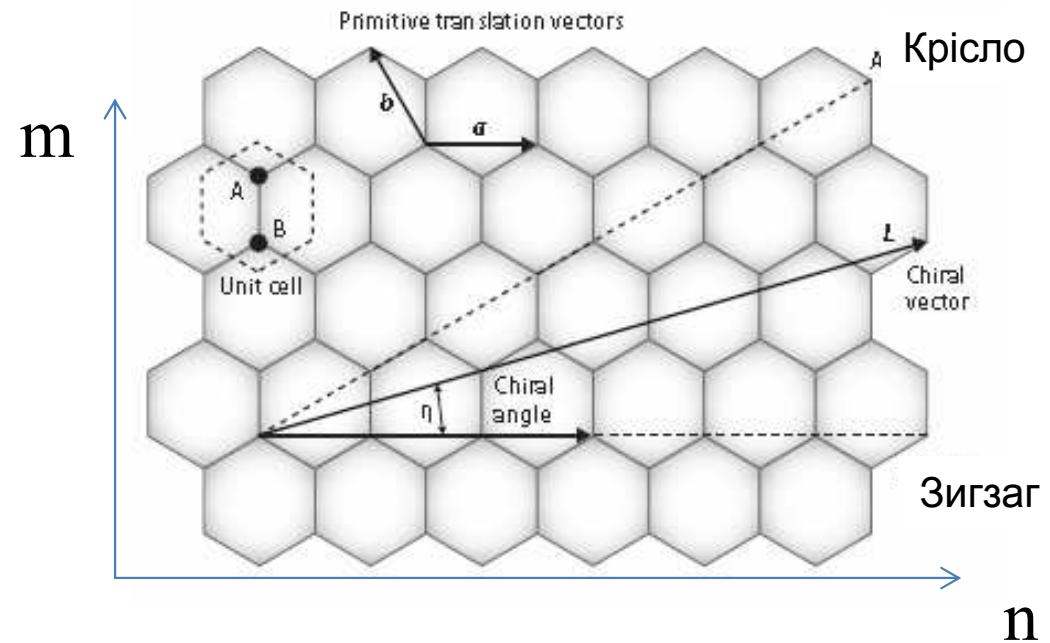
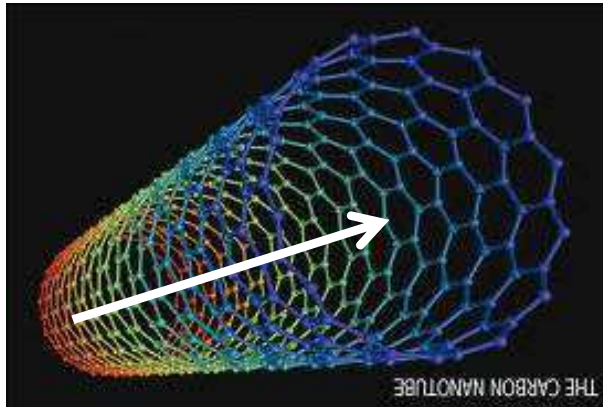


$$E = v\hbar k = vp$$

$$\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2}$$



Вуглецеві трубки

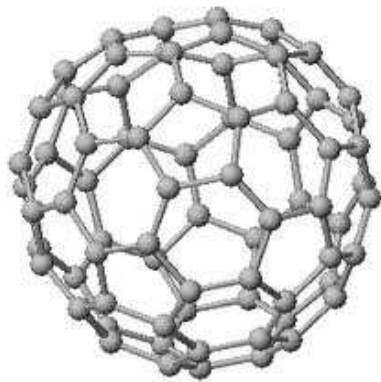


*Електронні властивості
залежать від орієнтації сітки
відносно осі росту трубки*

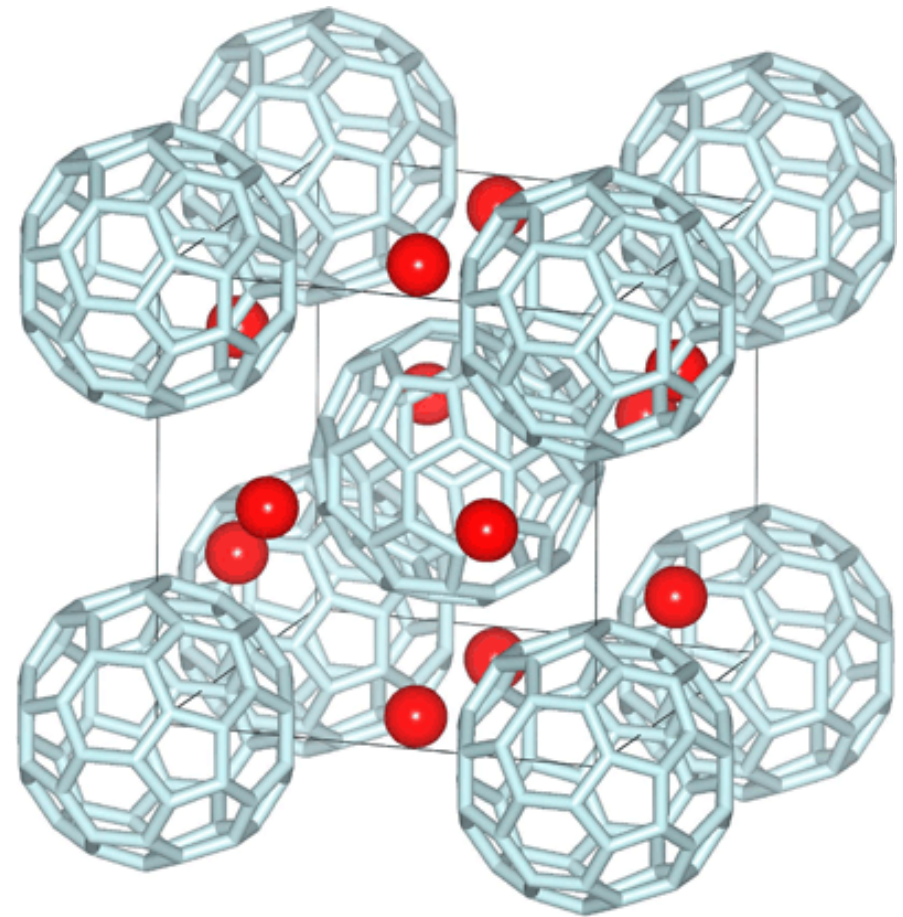
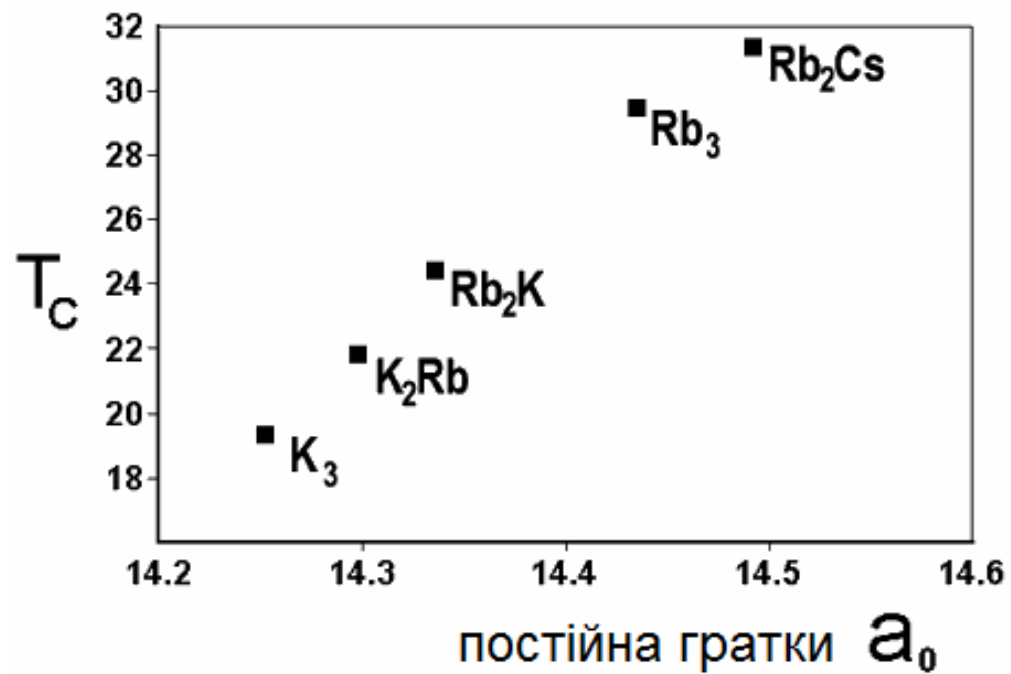
Крісло: метал

Зигзаг: напівпровідник (для $n-m \neq 3l$)
метал (для $n-m=3l$)

Фулерени



Надпровідність



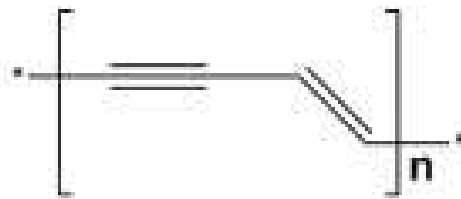
Лужні метали: Cs, Rb, K



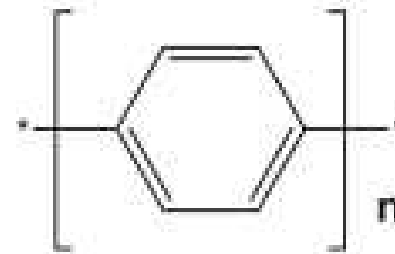
Кон'юговані полімери



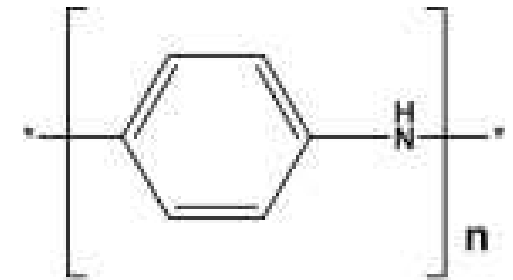
Polyacetylene



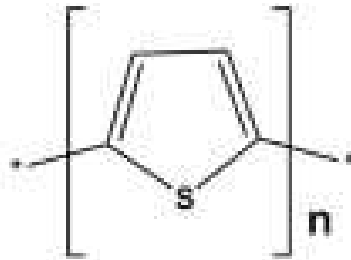
Polydiacetylene



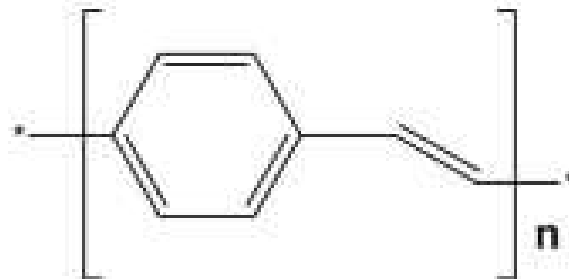
Poly(p-phenylene)



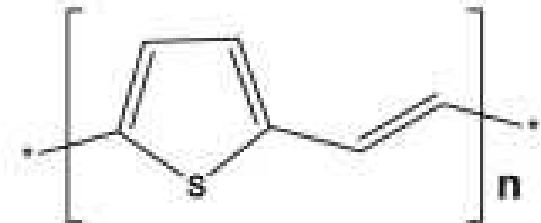
Polyaniline



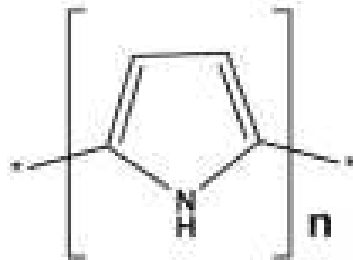
Polythiophene



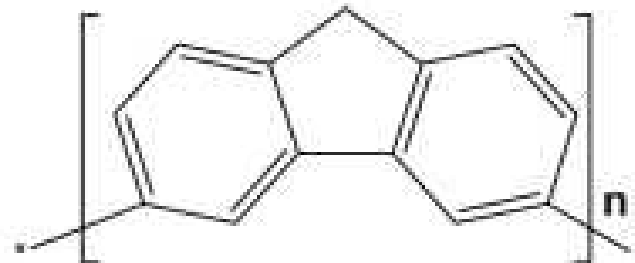
Poly(phenylene vinylene)



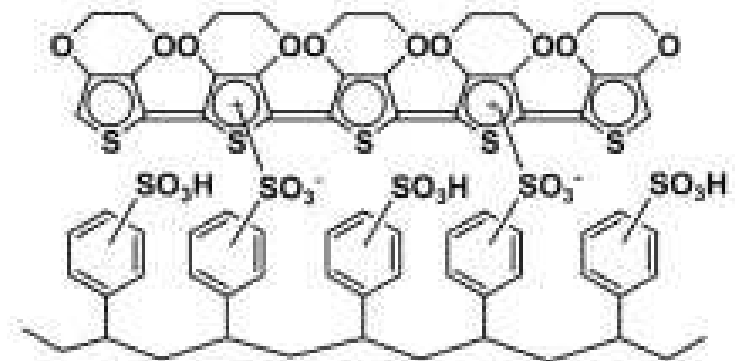
Poly(thiophene vinylene)



Polypyrrole



Polyfluorene



PEDOT/PSS

Нобелівська премія з хімії **2000**
за відкриття електропровідних полімерів

“For the Discovery and Development of Conductive Polymers”



Alan Heeger
University of California
at Santa Barbara

Hideki Shirakawa
University of Tsukuba



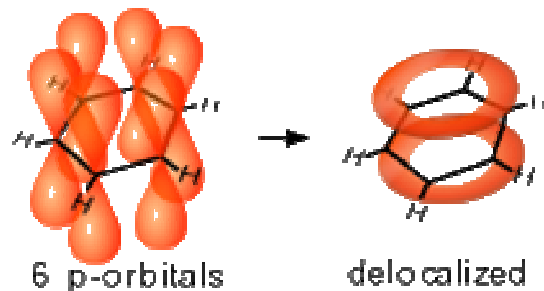
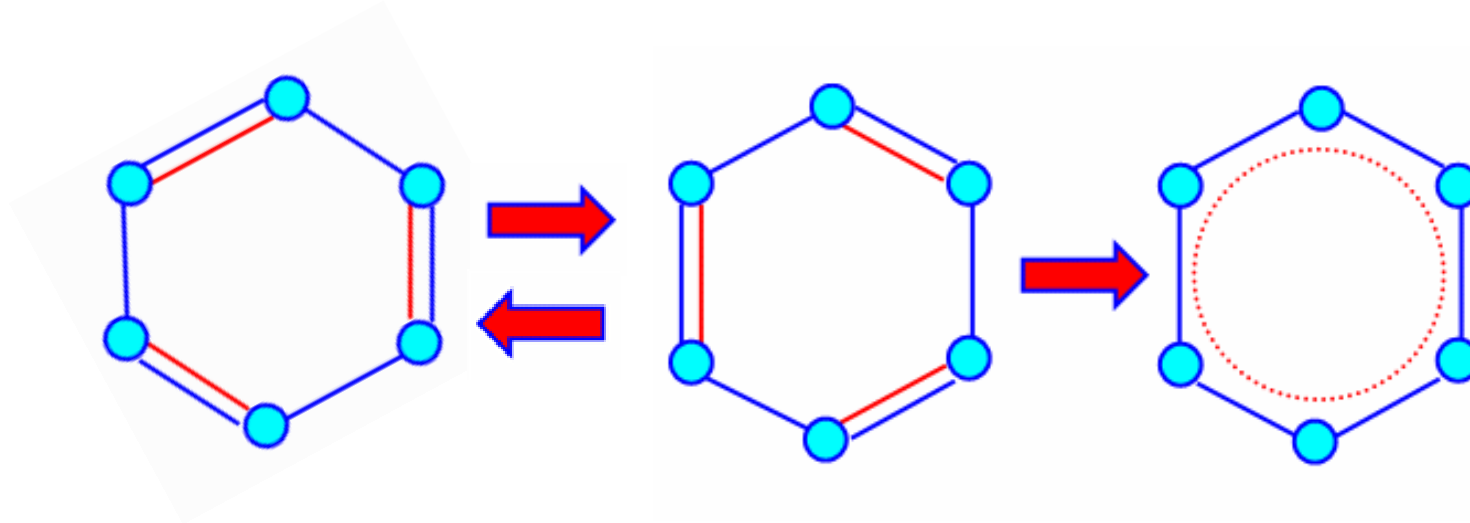
Alan MacDiarmid
University of
Pennsylvania

Випадкове відкриття

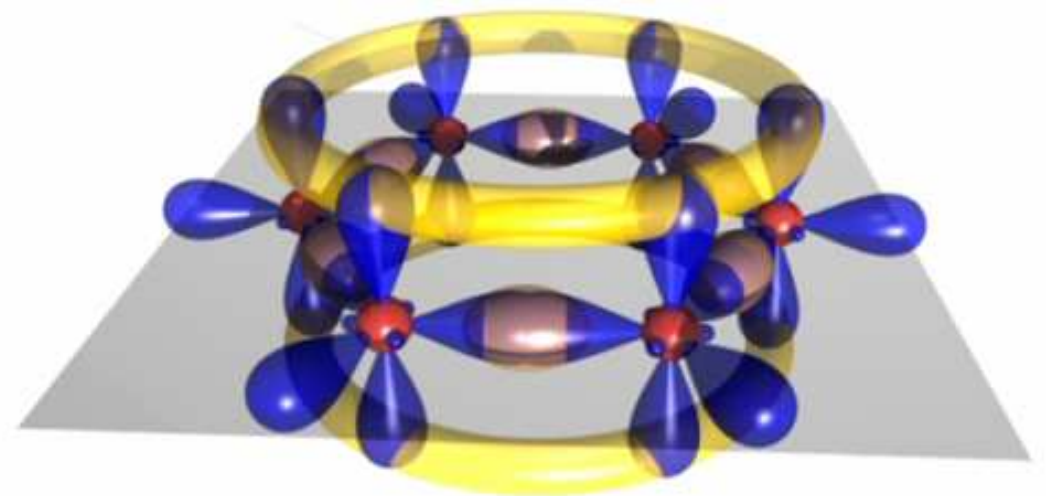
- На початку 1977 року Ширакава вивчав полімеризацію ацетилену
- У своїй реакційній посудині поліацетилен видавався у вигляді нічим не примітного чорного порошку
- В одному випадку запрошений дослідник випадково додав каталізатору у тисячу разів більше звичайного
- Уявіть собі здивування дослідника, коли гарна плівка срібного кольору формується на поверхні рідини в посудині
- Очевидне питання було: якщо плівка сяє, як метал, вона може проводити електрику тощо?

-Official Nobel Website-

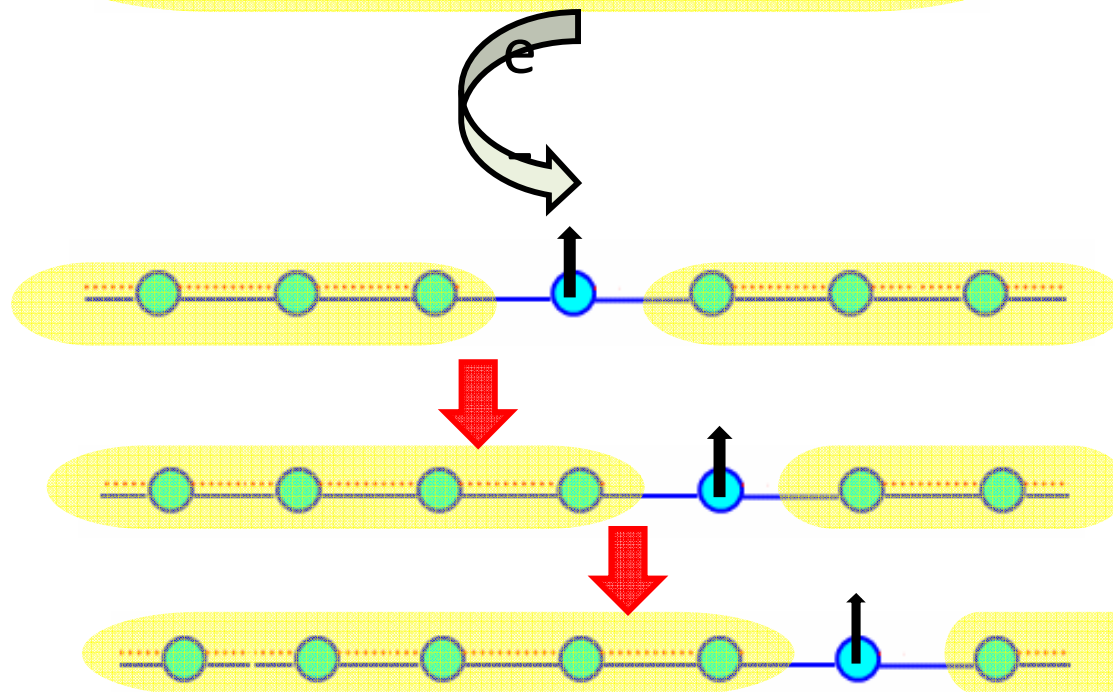
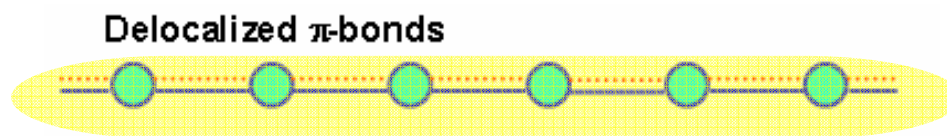
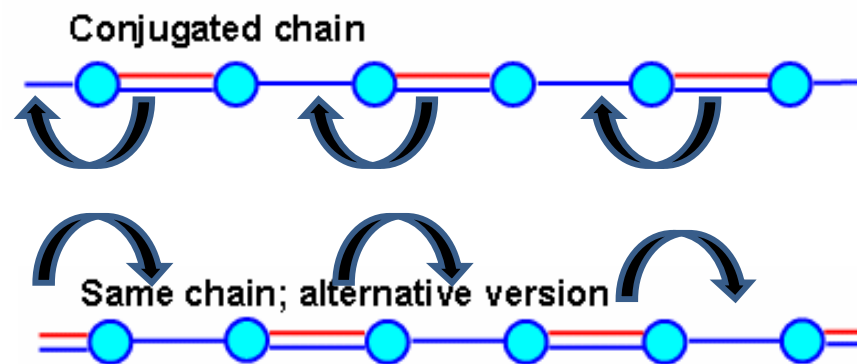
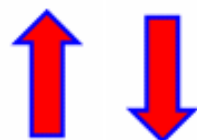
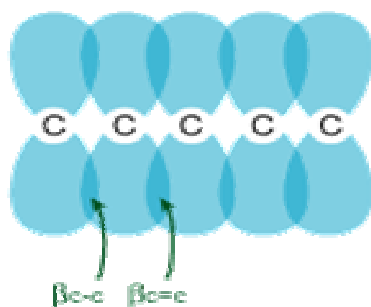
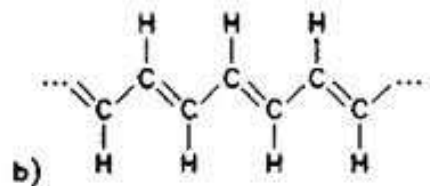
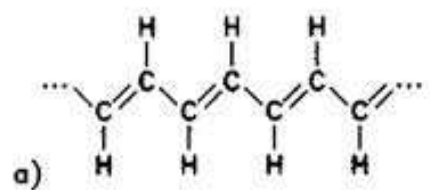
σ та π зв'язки: молекула бензолу



делокалізовані електрон

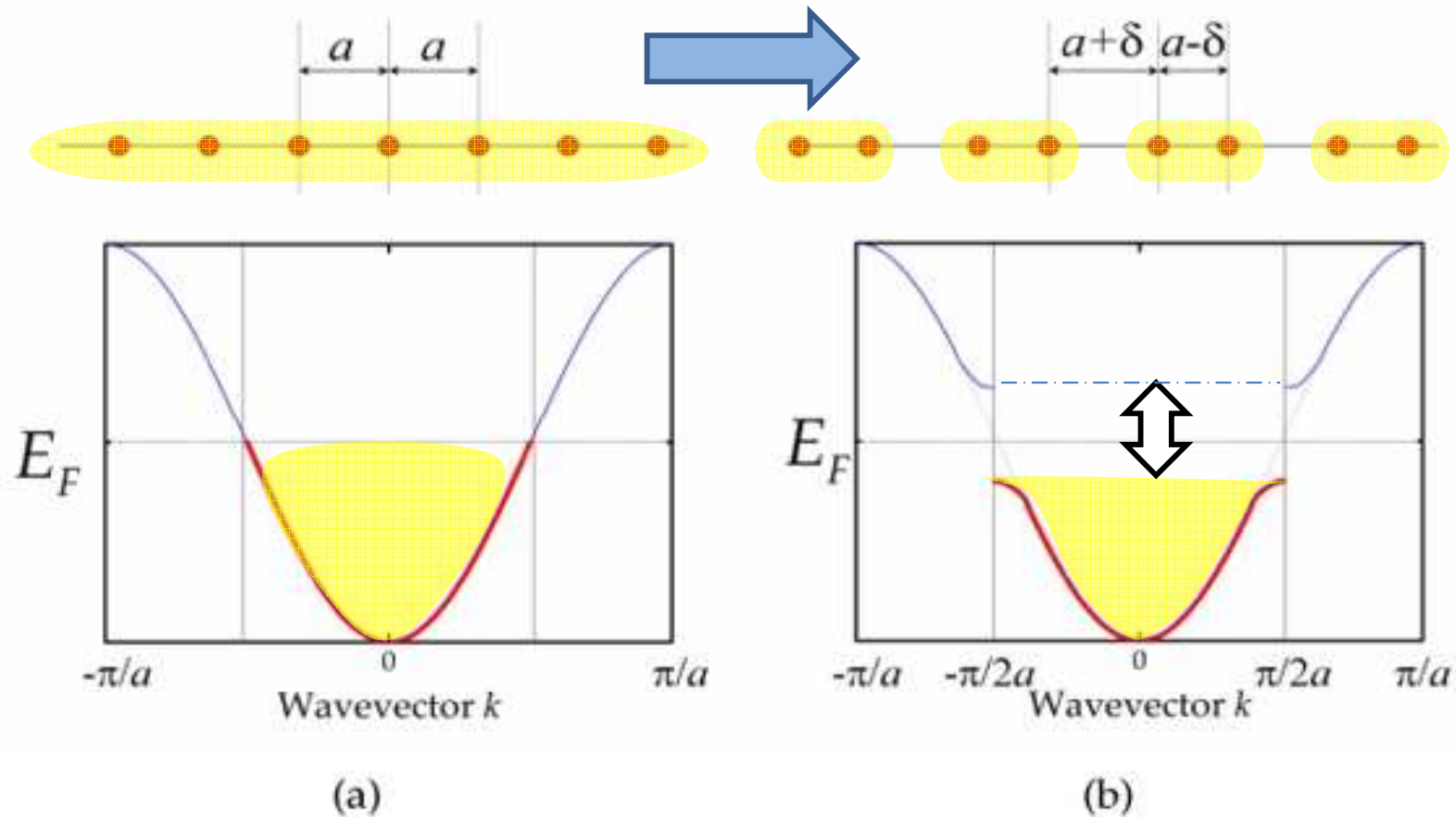


Кон'юговані зв'язки: молекула поліацетилену



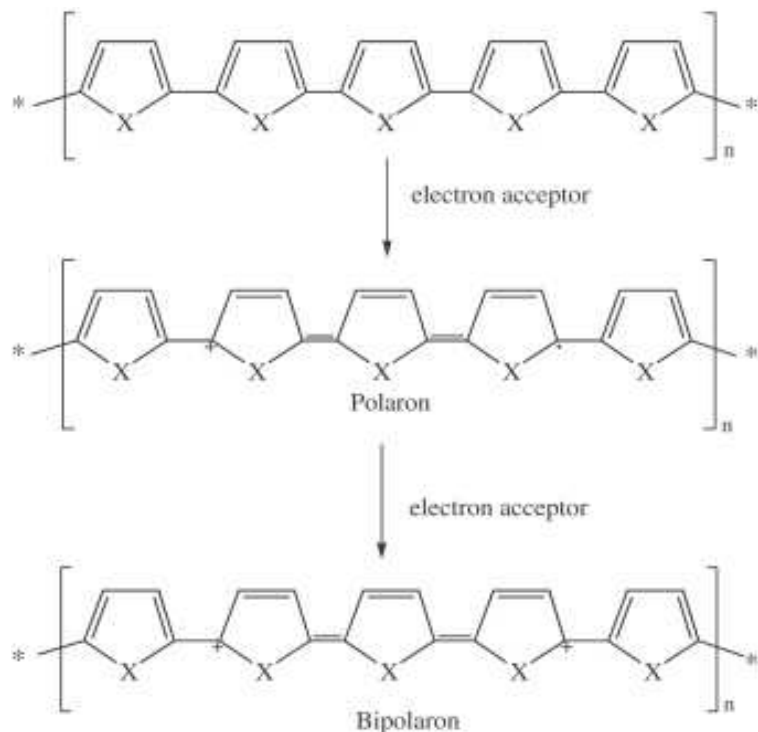
- Порушення кон'югованого зв'язку веде до утворення топологічного дефекту - солітону
- Нейтральний солітон має неспарений спін

Порушення симетрії: перехід Пайерлса

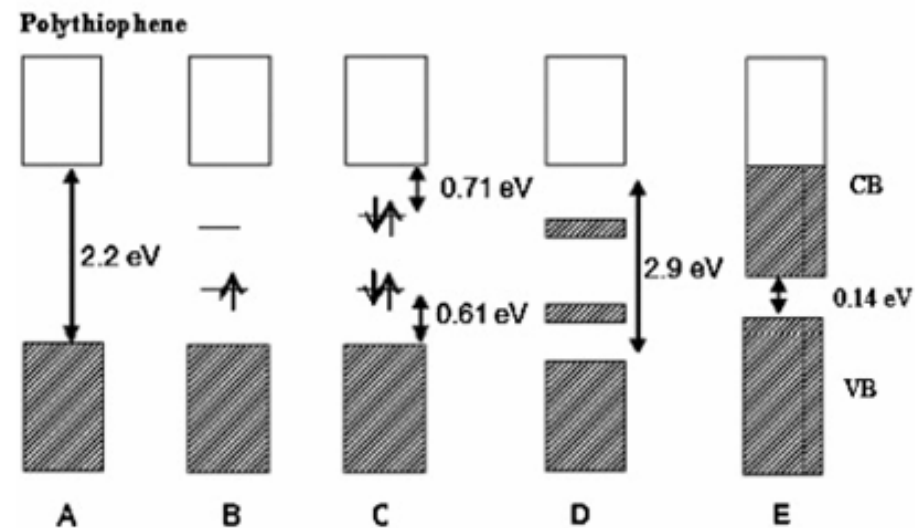


- Спотворення 1-мірного ланцюга є енергетично вигідним
- Максимальний виграш енергії для $q = 2k_F$
- 1-мірний метал перетворюється у напівпровідник

Допування



poly(vinylquaterthiophene)



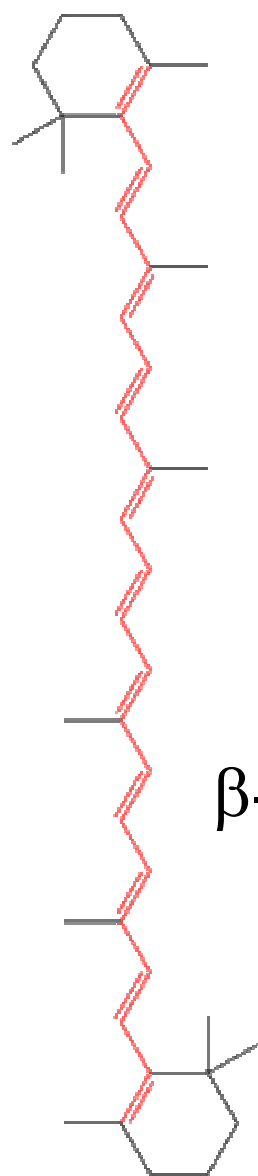
- Допування (окислення або відновлення) легше відбувається на дефектах
- Допування веде до захвату електрона у пастку і утворення полярону
- Всередині забороненої зони виникають локалізовані електроні

Додавання допанту

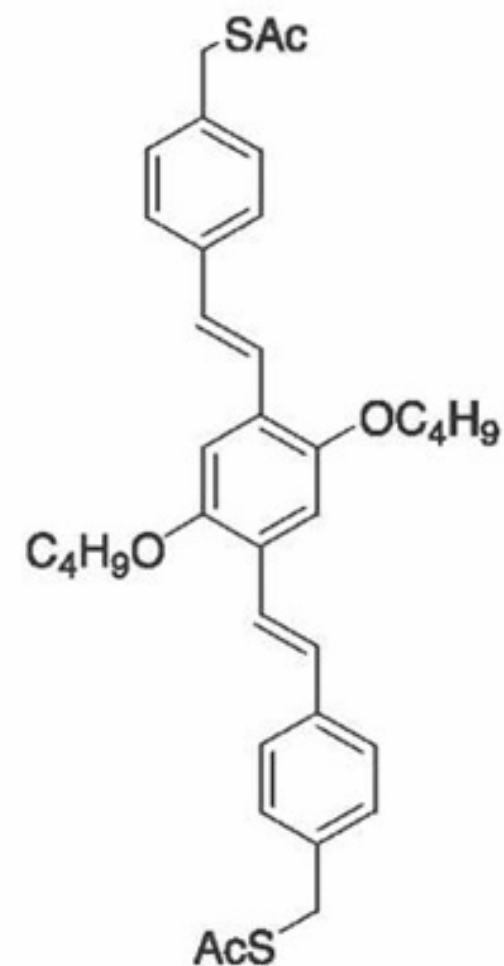
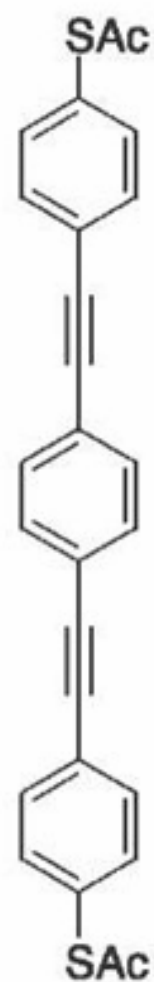
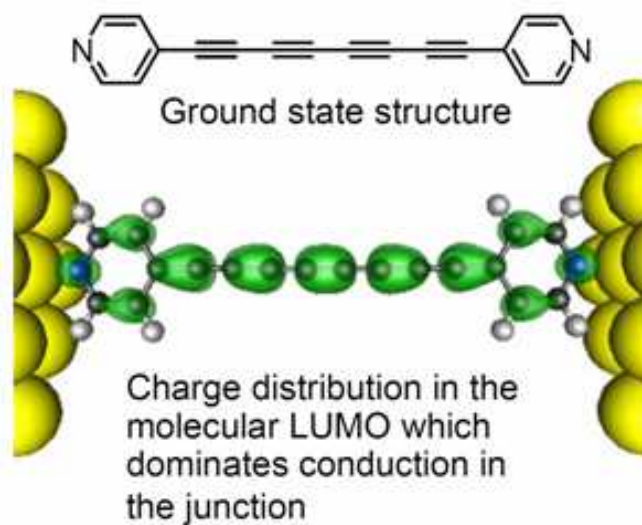
Застосування

- Молекулярні дроти
- Молекулярні надпровідники
- Молекулярні діоди
- Молекулярні магніти
- Спінтроніка
- Польові транзистори
- Молекулярна фотовольтаїка
- Світловипромінюючі діоди

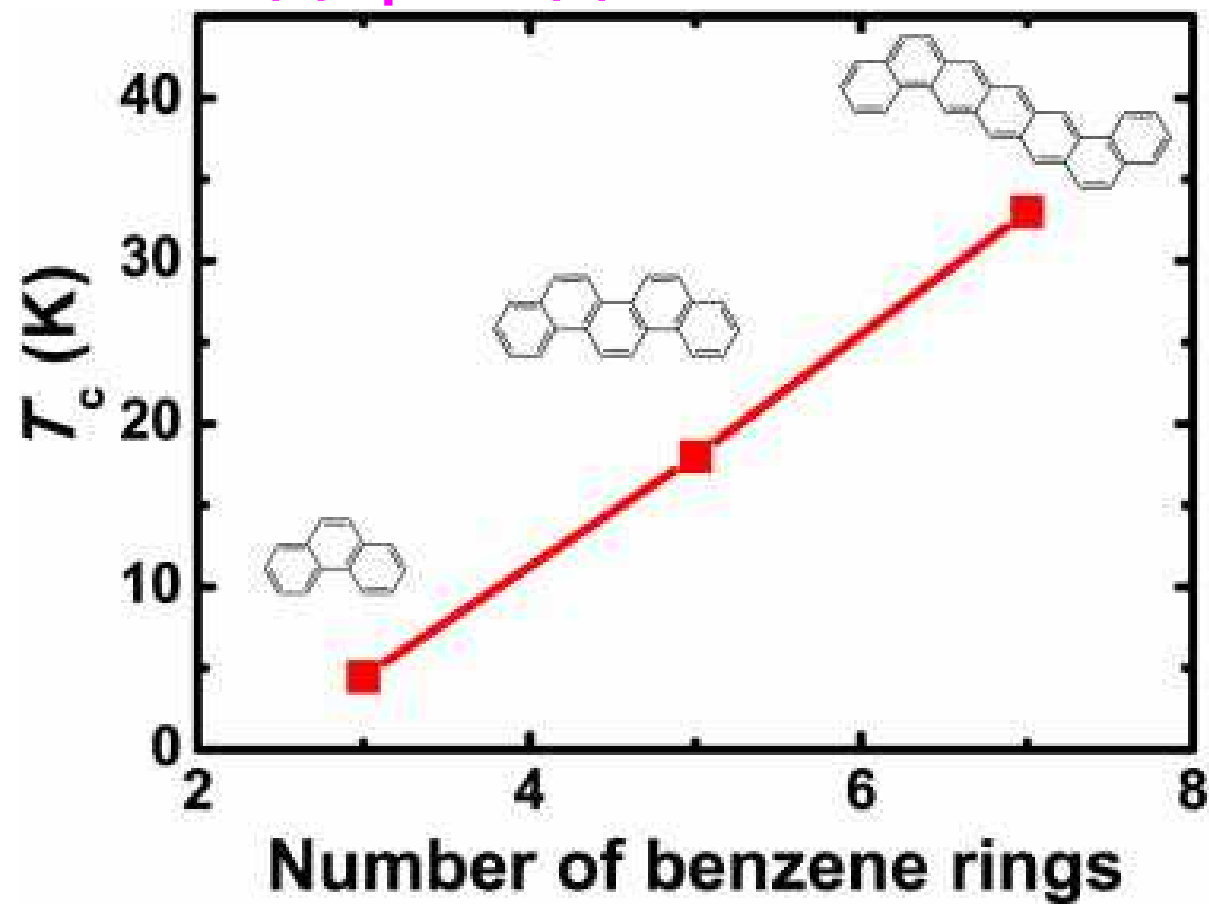
Молекулярні дроти



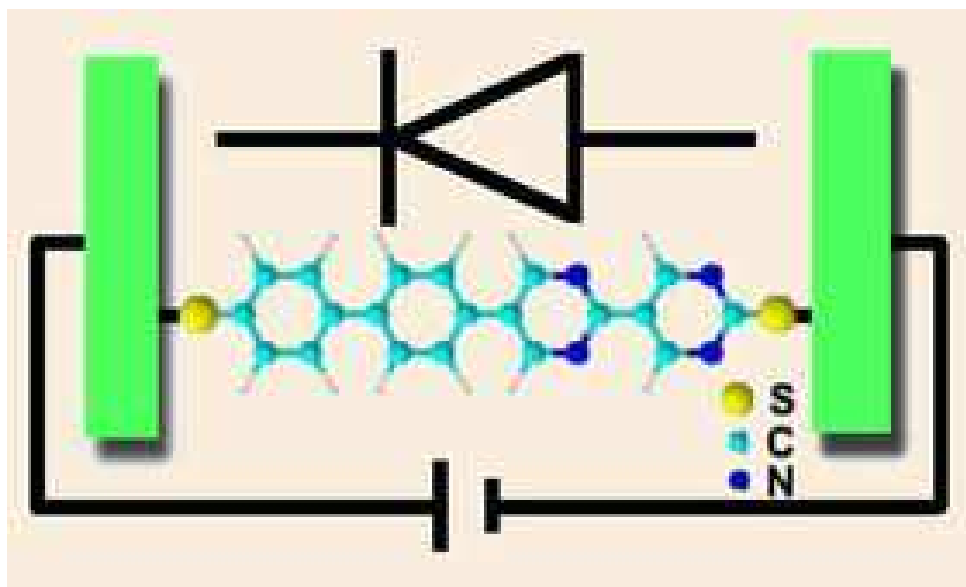
β -каротен



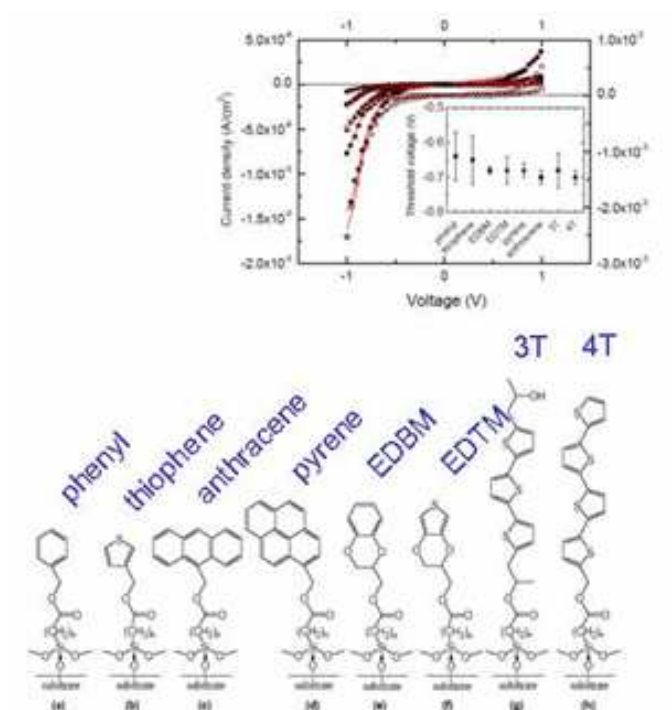
Молекулярні надпровідники



Молекулярні діоди



біфеніл-біпірімідинил діблочна молекула

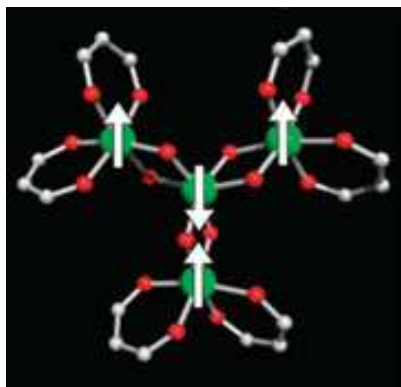


Self-assembled monolayer rectifying diode on silicon

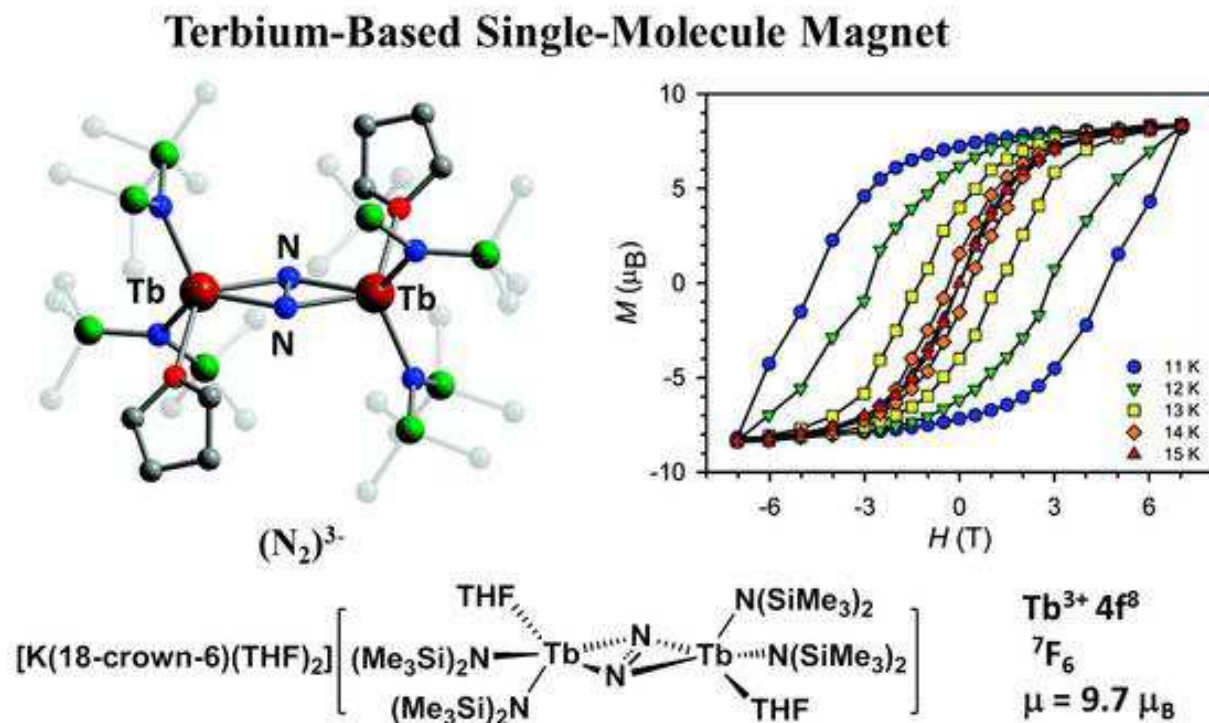
coll : LEM-CEA (Saclay), SPCSI-CEA (Saclay),
LPPI (U Cergy-Pontoise), Institut Curie (Paris)

Nano Letters (2003), J. Phys. Chem. B (2006)

Молекулярні магніти



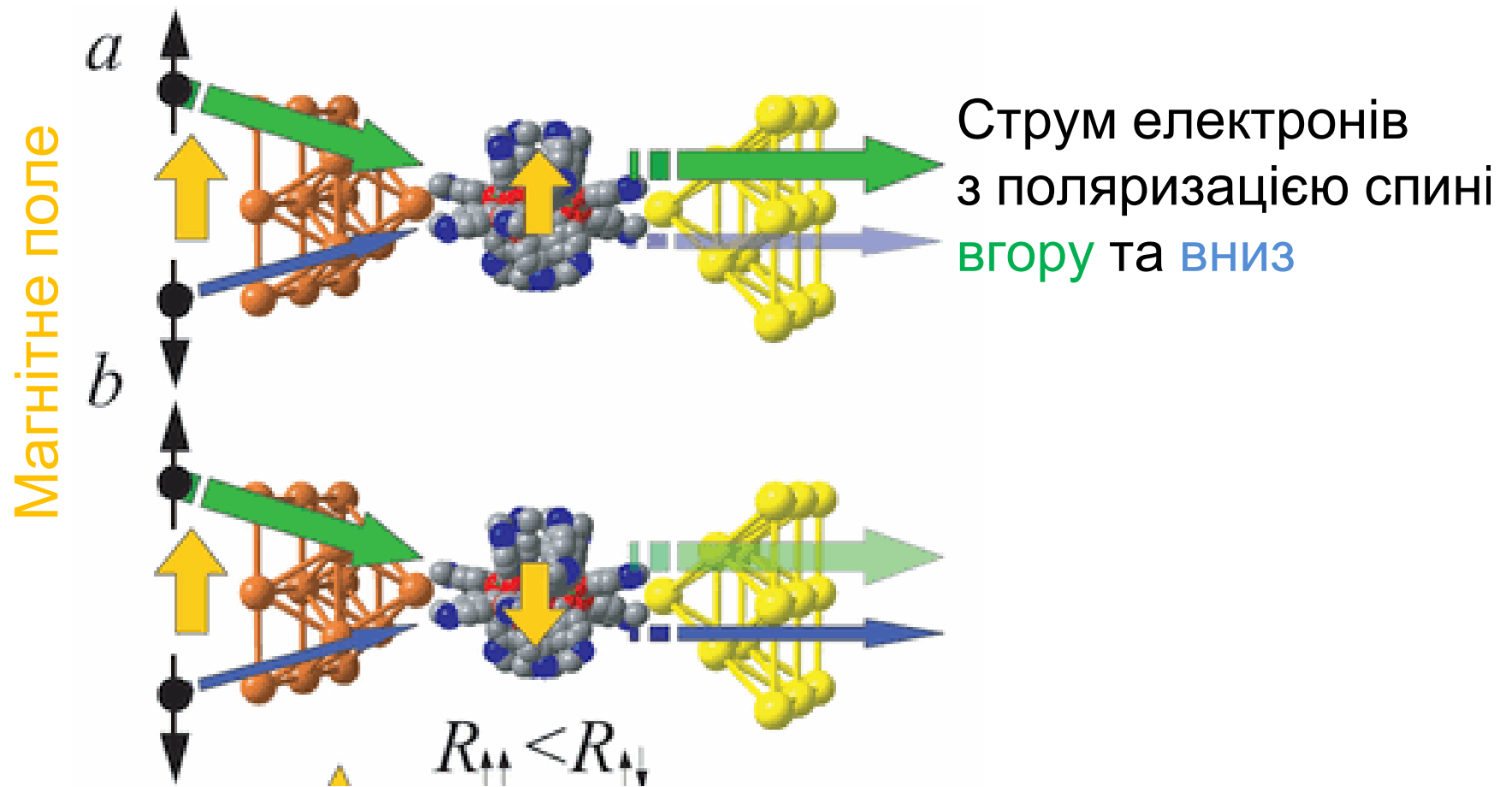
Nature Nanotechnology (13 February 2009)
| doi:10.1038/nnano.2009.40



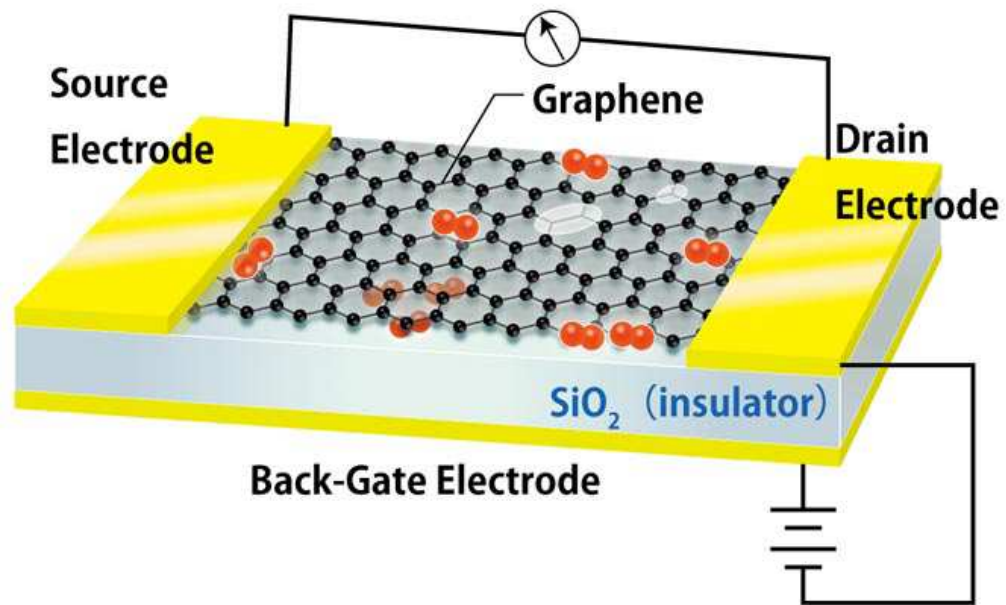
Magnetic hysteresis up to 14 K: highest blocking temperature for a single molecule magnet observed to date.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja206286h>

Спінтроніка: магнітні затвори

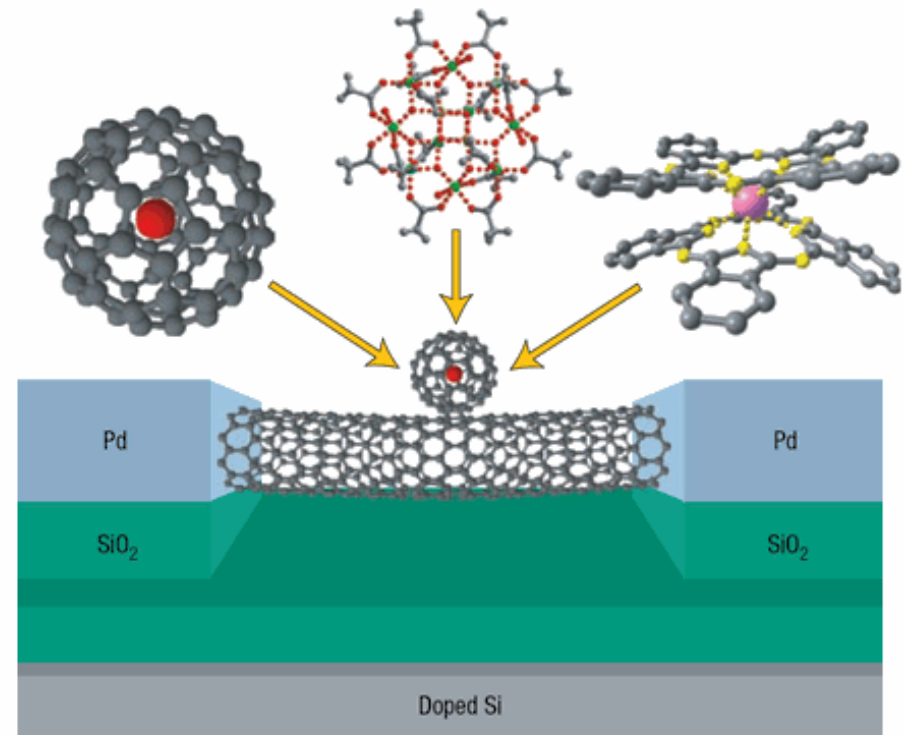


Польові транзистори

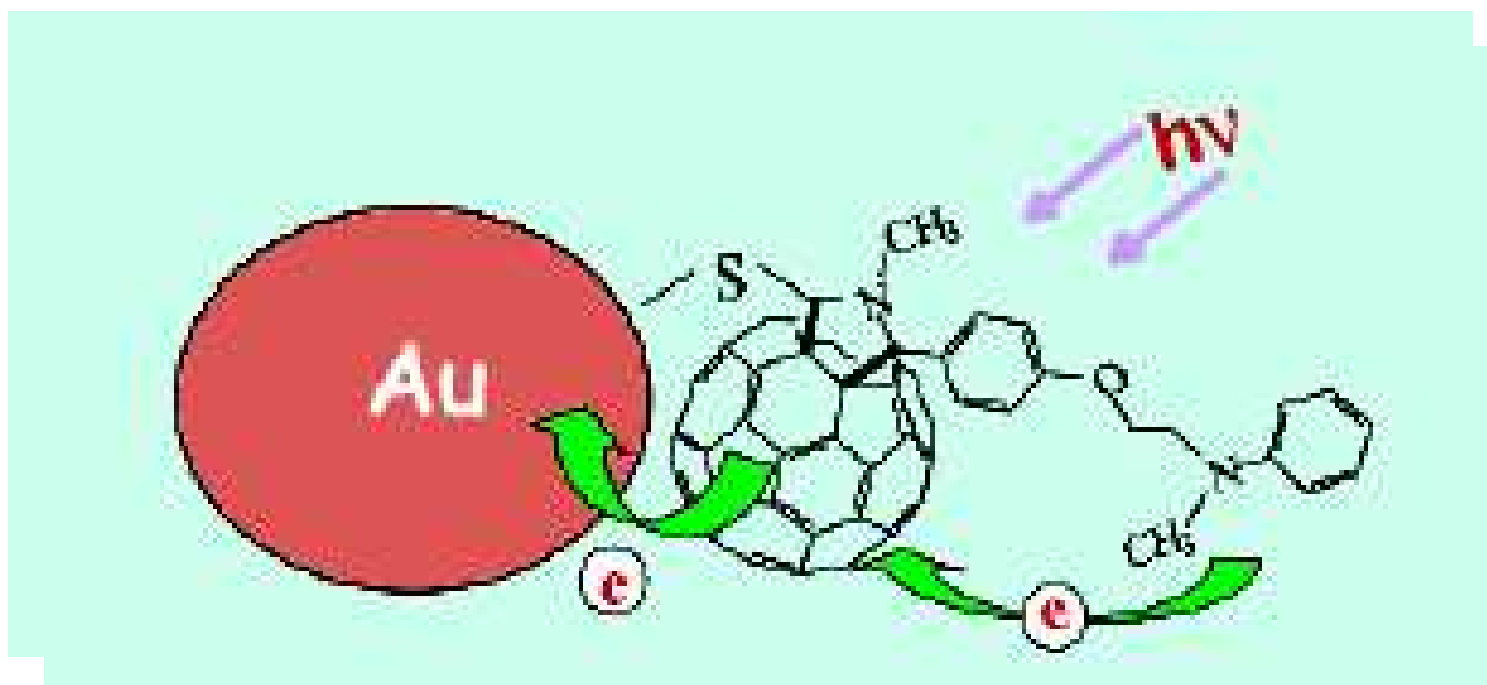


Електронний транспорт є чутливим до адсорбції кисню

[Nano Lett. doi:10.1021/nl202002p](https://doi.org/10.1021/nl202002p)

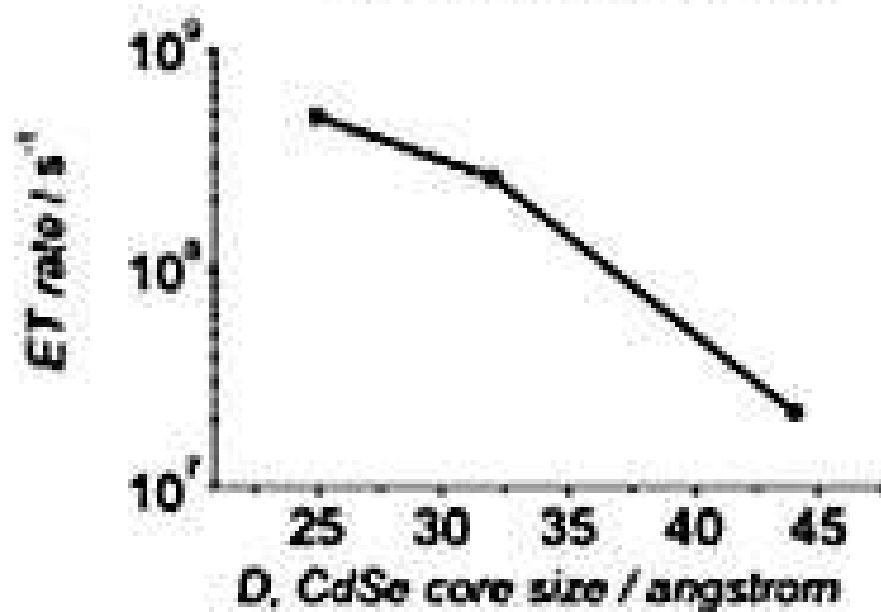
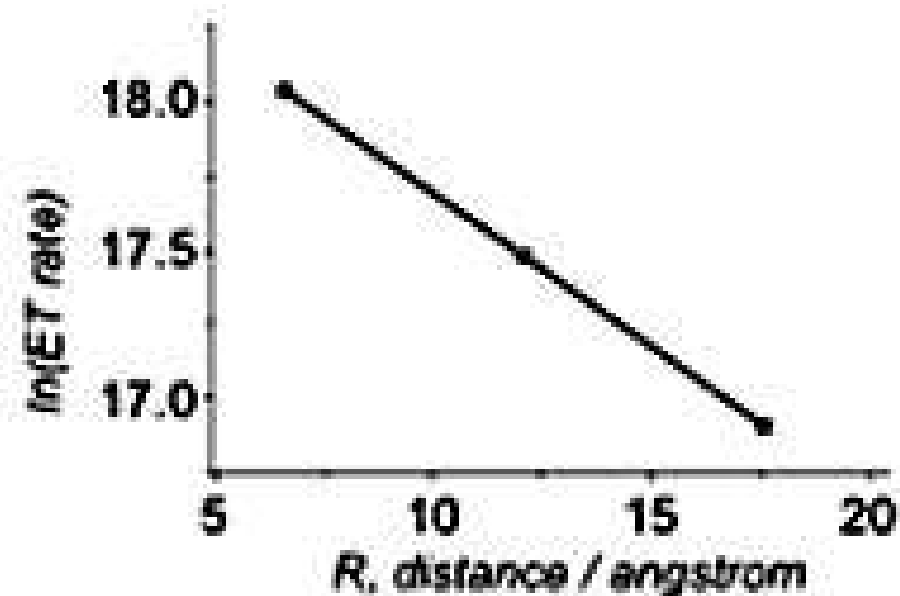
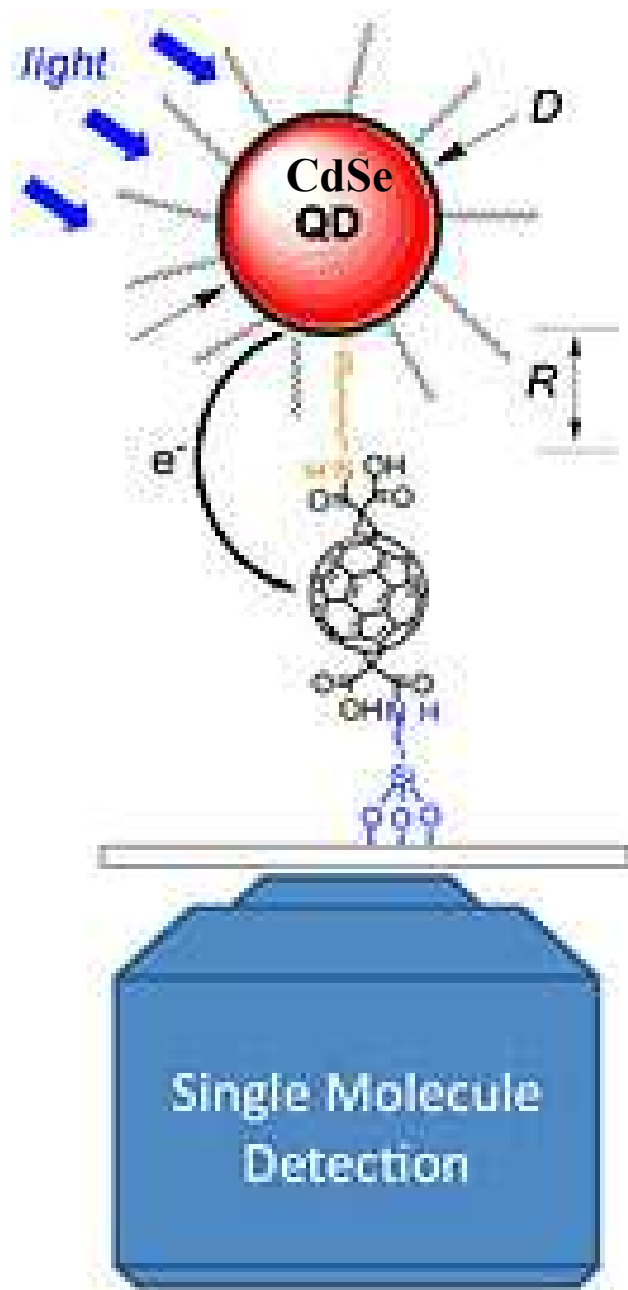


Молекулярна фотовольтаїка

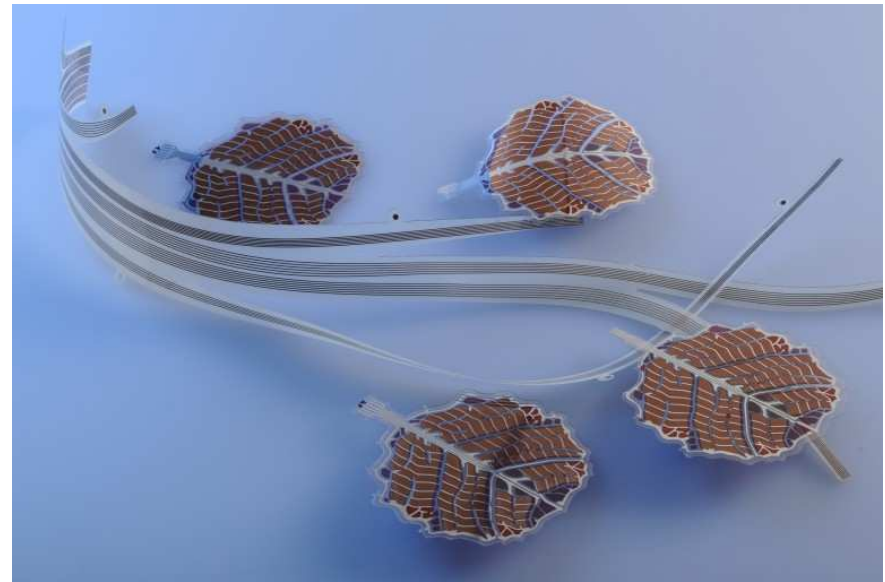


Фотодіод Au-фулерен-анілін

Молекулярна фотовольтаїка

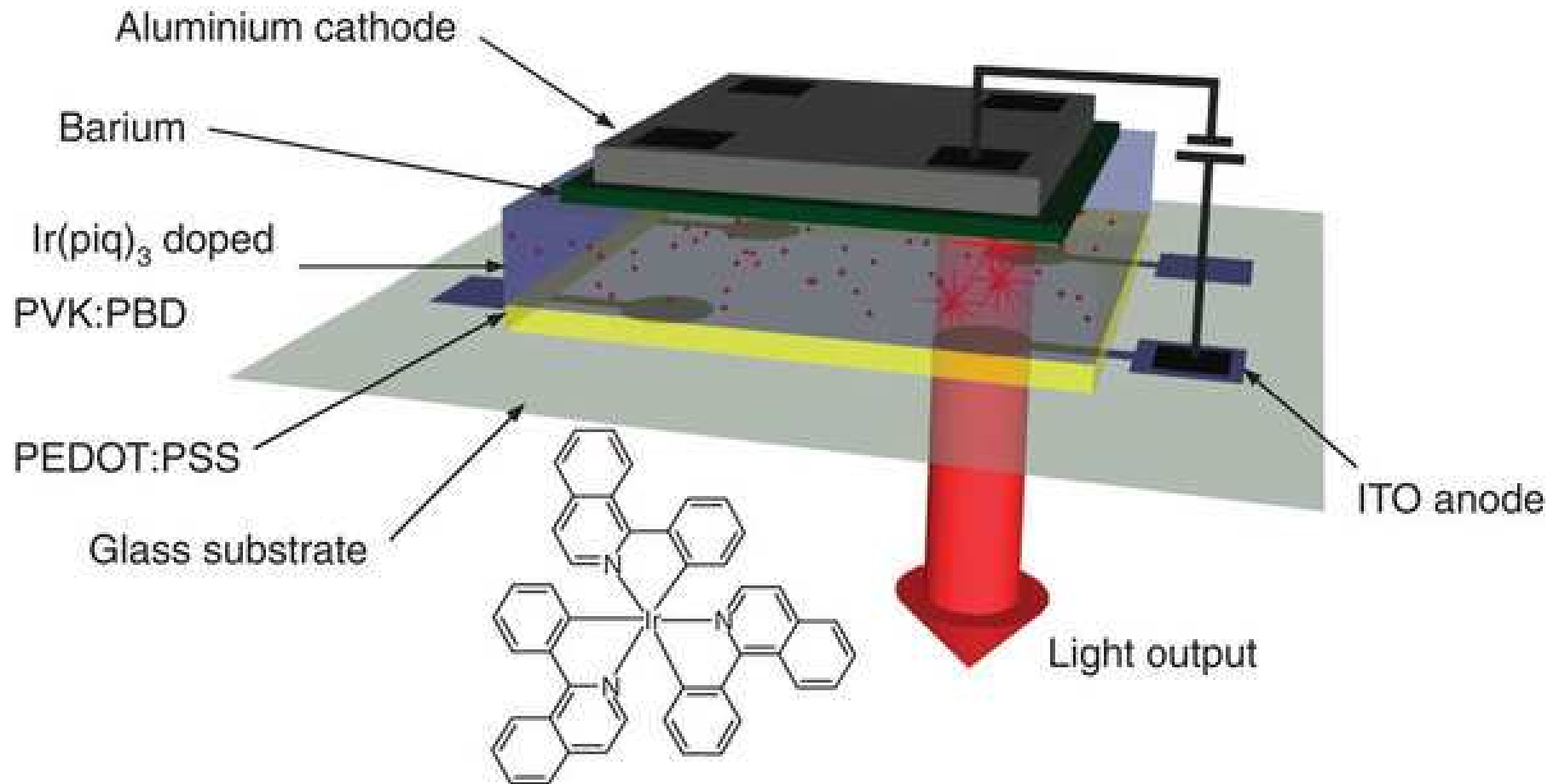


Комерційні фотовольтаїчні панелі



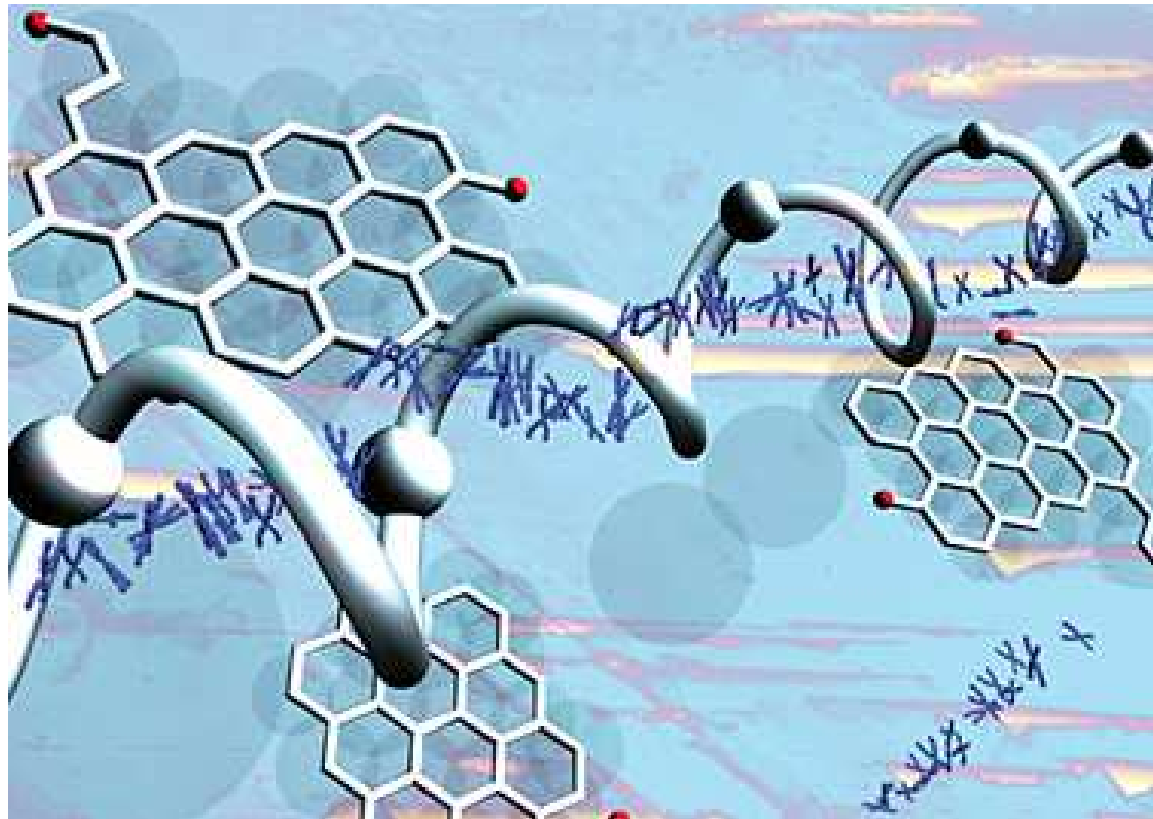
В січні 2015 дослідники з технічного центру VTT Фінляндії розробили інноваційну масову технологію виробництва, яка дозволяє друкувати багато органічних сонячних панелей. Панелі виготовлені за допомогою існуючих методів друку, таких як трафаретний друк рулону. Це забезпечує швидке масове виробництво зі швидкістю близько 100 метрів друкованої плівки в хвилину. Дві сотні листів формують один квадратний метр поверхні сонячних панелей, які в свою чергу, здатні генерувати 3,2 ампера електроенергії з потужністю 10,4 Вт.

Світловипромінюючі діоди



Electrically driven photon antibunching from a single molecule at room temperature
Nature Communications: 3 (2012) DOI:doi:10.1038/ncomms1637

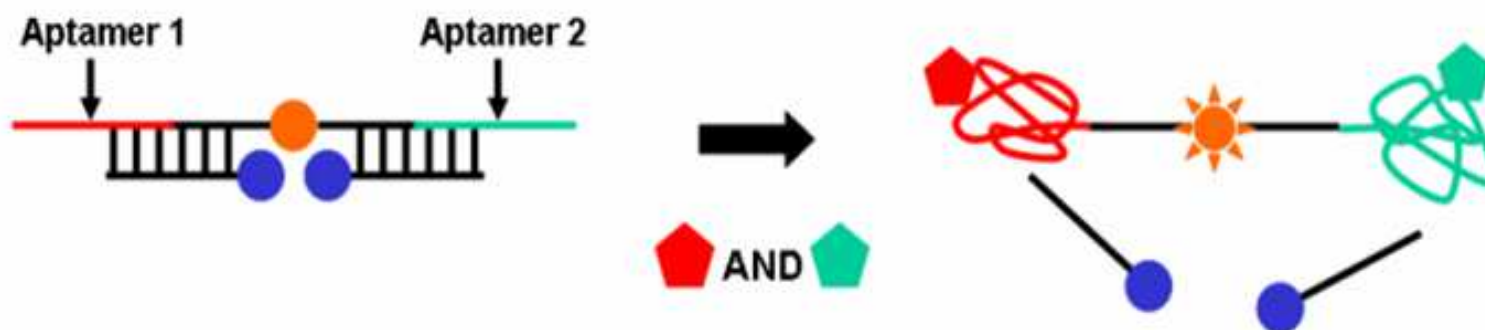
Молекулярний комп'ютер ?



Дослідники в Японії показали в експерименті, що молекулярний комп'ютер може виконувати перетворення Фур'є в тисячу разів швидше, ніж звичайний комп'ютер.

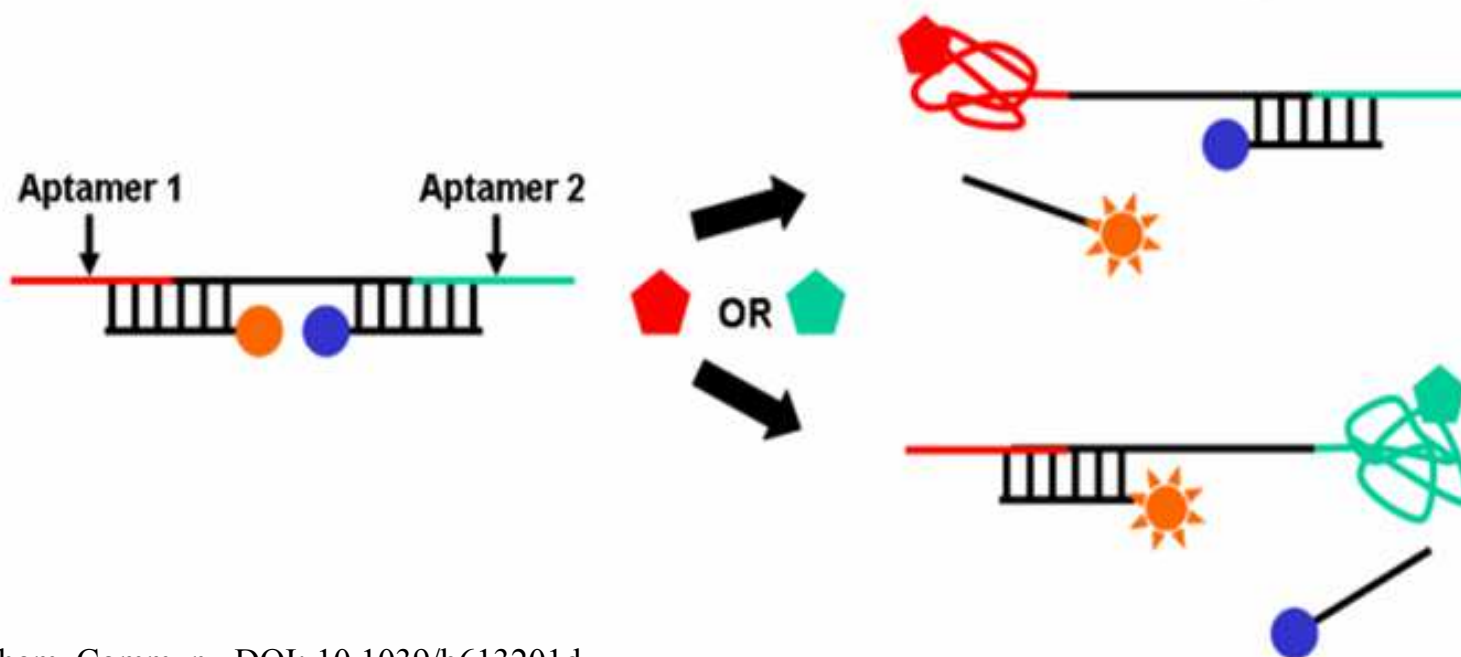
Логіка молекулярного чипу

Логічне множення 'AND'



| AND | |
|-----|------------------|
| | $0 \times 0 = 0$ |
| | $0 \times 1 = 0$ |
| | $1 \times 0 = 0$ |
| | $1 \times 1 = 1$ |

Логічне додавання



| OR | |
|----|-------------|
| | $0 + 0 = 0$ |
| | $0 + 1 = 1$ |
| | $1 + 0 = 1$ |
| | $1 + 1 = 1$ |

Перспектива

- Елементи молекулярної електроніки
- Дешевизна
- Малий розмір
- Труднощі роботи с однією молекулою
- Молекулярні ансамблі
- Нові знання і технології