

НОВ БЪЛГАРСКИ УНИВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛТЕТ ЗА БАЗОВО ОБРАЗОВАНИЕ  
Програма: "ИНФОРМАТИКА"

**КУРСОВА РАБОТА**  
**КУРС GENB004B ЕЛЕКТРОНИКА**

**ТЕМА:** ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ

**Разработил**

/Симеон Кирилов Геловски/

Факултетен номер: F95506

**Ръководител**

/доц. д-р инж. Я. Горбунов/

София, 2021 г.

## СЪДЪРЖАНИЕ

<i>УВОД.....</i>	<i>2</i>
<i>ПРОВОДНИЦИ, ДИЕЛЕКТРИЦИ И ПОЛУПРОВОДНИЦИ .....</i>	<i>2</i>
<i>СВОЙСТВА НА ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ .....</i>	<i>3</i>
<i>РАЗЛИКИ МЕЖДУ ОРГАНИЧНИТЕ И НЕОРГАНИЧНИТЕ ПОЛУПРОВОДНИЦИ .....</i>	<i>3</i>
<i>ПРОЦЕС НА ПРОВОДИМОСТ .....</i>	<i>4</i>
<i>ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОННИ ПРЕХОДИ В ОРГАНИЧНИ МАТЕРИАЛИ .....</i>	<i>5</i>
<i>ГРУПИ ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ .....</i>	<i>6</i>
Молекулните кристали .....	6
Молекулните комплекси .....	6
Металоорганичните комплекси .....	7
Полимерните полупроводници.....	7
Пигментите .....	9
<i>ПРИМЕРИ ЗА ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ .....</i>	<i>9</i>
Фулеренът.....	9
Графенът.....	9
Нанотръбичките.....	9
<i>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</i>	<i>9</i>
<i>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</i>	<i>10</i>
<i>ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА .....</i>	<i>11</i>

## УВОД

Полупроводниците са материали със специфична електропроводимост между тези на проводниците и изолаторите, приблизително в интервала между  $10^3$  S/cm и  $10^{-8}$  S/cm. Излагането на различна температура, електрическо поле или различни честоти на светлината може да влияе на електропроводимостта на полупроводниците. От такива материали се правят активни елементи.

Активните елементи са в основата на съвременната електроника, широко използвани в радиоприемници, компютри, телефони и много други устройства. Сред полупроводниковите елементи са различни видове транзистори и диоди, слънчеви клетки, цифрови и аналогови интегрални схеми. За разлика от металните проводници, при които електрическият ток представлява поток от електрони, при полупроводниците той може да бъде също и поток от положително заредени „дупки“.

Повечето промишлено произвеждани елементи са изготвени от силиций, а други често използвани материали са германий, галиев арсенид, силициев карбид. Повечето полупроводникови материали са кристални, но съществуват и аморфни или течни полупроводници, като смесите на арсен, селен и телур, както и органични полупроводници, които ще разгледаме по-подробно в тази курсова работа. Общото за всички тези вещества са междинните стойности на специфичната електропроводимост и нейната бърза промяна в зависимост от температурата, както и възможността за отрицателно диференциално съпротивление. [1]

## ПРОВОДНИЦИ, ДИЕЛЕКТРИЦИ И ПОЛУПРОВОДНИЦИ

Най-високата разрешена енергетична зона в даден кристал, която е изцяло запълнена с електрони при  $T = 0$  K, се нарича валентна зона. Зоната, която се намира непосредствено над нея, се нарича зона на проводимост. Тази зона (при  $T = 0$  K) може да е частично запълнена с електрони, които бяха наречени електрони на проводимост. Наличието или отсъствието на електрони в тази зона определя дали даденият кристал е проводник или не.

Според зонната теория разделянето на кристалите на проводници, диелектрици и полупроводници се извършва в зависимост от широчината на забранената зона, намираща се между валентната зона и зоната на проводимост и от наличието на електрони в зоната на проводимост.

Проводници на електричен ток са тези кристали, за които при  $T = 0$  K зоната на проводимост е частично запълнена или валентната зона и зоната на проводимост се припокриват, т.е. образува се хибридна зона и между валентната зона и зоната на

проводимост няма забранена зона. В тези случаи електроните могат да преминават лесно на незаети нива в зоната на проводимост, т.е. да се движат свободно в кристала.

Ако в зоната на проводимост няма електрони кристалът е диелектрик или полупроводник. Разделението на диелектрици и полупроводници е в известна степен условно и зависи от широчината  $\Delta E$  на забранената зона между валентната зона и зоната на проводимост. Ако широчината на забранената зона е до  $3/4$  eV кристалът се класифицира като полупроводник, а ако е по-голяма – като диелектрик. Това е свързано с възможността електрони от валентната зона да получат достатъчно енергия (по-голяма от широчината на забранената зона) и да преминат в зоната на проводимост. При температура  $T = 0K$  всички полупроводници са диелектрици. При температури на кристала около  $300K$  електроните придобиват допълнителна кинетична енергия от порядъка на няколко електронволта и ако веществото е полупроводник те вече могат да „прескочат“ забранената зона – кристалът ще придобие електропроводност. [2]

## **СВОЙСТВА НА ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ**

Полупроводниковите свойства на органичните съединения са открити през 1906 год. Най-напред е установена фотопроводимост на органични багрила. След това е установено, че органичните полупроводници имат същата температурна зависимост на проводимостта, както и неорганичните. Обаче органичните полупроводници доста се отличават от типичните полупроводници – германий и силиций. Те имат в структурата си твърди органични полупроводникови ароматни пръстени със спрегнати връзки. Подвижността на носителите на заряд е с няколко порядъка по-ниска от тази на германия. При много съединения при ниски температури не се наблюдава примесна проводимост. Полупроводниковите свойства се съчетават с еластичността, способността за образуване на филми и влакна. Органичните полупроводници са високоиздръжливи материали. [3]

## **РАЗЛИКИ МЕЖДУ ОРГАНИЧНИТЕ И НЕОРГАНИЧНИТЕ ПОЛУПРОВОДНИЦИ**

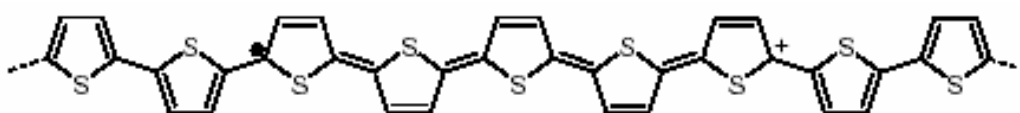
За разлика от неорганичните полупроводникови материали, при които съществуват ковалентни или йонни връзки на атомите тримерно разположени в кристалната решетка и определящи свойствата на целия кристал, органичните материали се състоят от независими молекули характеризиращи се със слаби междомолекулни взаимодействия. Това позволява органичните полупроводници да се обработват и получават на молекулно ниво. В частност органичните  $\pi$ -електронни системи привличат основно внимание като бъдещи фото- и електроактивни материали. Съвременното бързо развитие на материалите и широкото им приложение в микроелектрониката е свързано с подходящ избор на химични структури с възможност за различен пренос на заряд. Важно

е също да се получават нови материали с необходимите оптични, електрофизични, температурни и електрохимични свойства.

Основно изискване към тези органични материали е да позволяват да се формират устойчиви слоеве с висока гладкост, както чрез разтвори, така и чрез вакуумни методи за отлагане. Това изискване може да бъде удовлетворено, както с използването на аморфни с ниско молекулно ниво съединения, така и с полимерни съединения с висока молекулна маса .

Електронно-транспортни/инжекционни или дупко-транспортни/ин-жекционни свойства на отложените слоеве трябва да бъдат съчетани с избора на молекулна структура съответно от р-тип с определен електронен афинитет или п-тип с определен йонизационен потенциал. Преносът и подвижността на заряд в органичните материали изисква изучаването на типа на заряда. Енергийните нива на зарядите обикновено се определят чрез волтметрични измервания в разтвор.

Основна разлика отличаваща органичните полупроводници от неорганичните е че, фотовъзбуждането на органичните материали не води директно до получаването на свободни токоносители в тях, а до двойки носители на заряд, наречени екситони. За използването на тези екситони в зарядни и енергийни преноси е необходимо комбинирането на материали с подходящи енергийни зонни нива. В малки молекули зарядите са локализирани пространствено, като те са просто катионни или анионни радикали. В полимерите електрон-фонон свързването води до така наречените поларони, чийто заряд е свързан с реорганизация във веригата. Полароните могат да се получат при дефекти в полимерната верига. Като пример на фиг.1 е показана веригата на политиофен-поларон. В него дефект е стабилността на заряда, който е собствено захванат в следствие на деформация във веригата. [4]



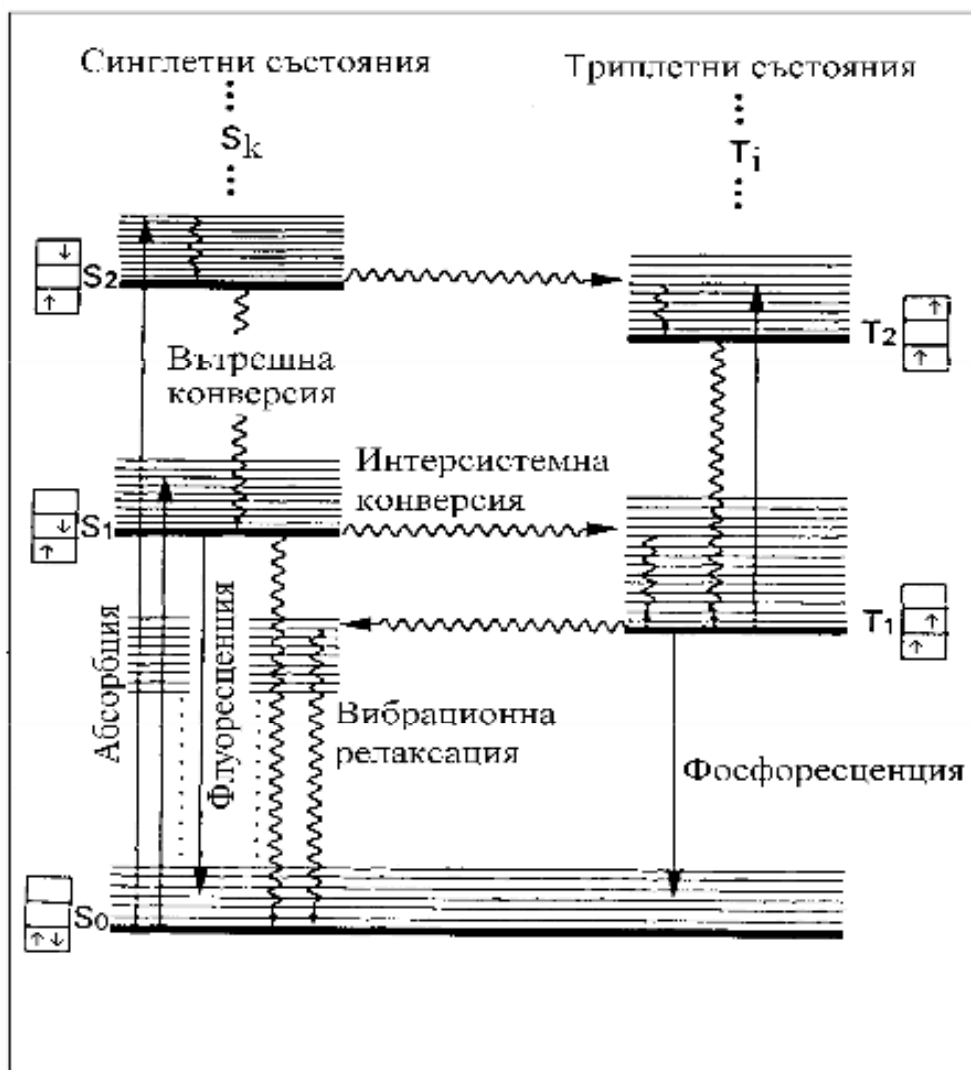
**Фиг. 1**

## **ПРОЦЕС НА ПРОВОДИМОСТ**

Процесът на проводимост се определя от движението на носителите на заряд вътре в молекулата на веществото и от преходите им от молекула на молекула. При стайна температура за нискотемпературните съединения специфичното съпротивление е от 1010 Ом.см до 1016 Ом.см, а за високотемпературните - от 105 Ом.см до 109 Ом.см. При внасяне на кислород електропроводимостта може да нараства или да намалява.

## ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОННИ ПРЕХОДИ В ОРГАНИЧНИ МАТЕРИАЛИ

Основните фотофизични процеси най-понятно биха могли да се илюстрират с енергетичната диаграма на Яблонски на фиг. 2.



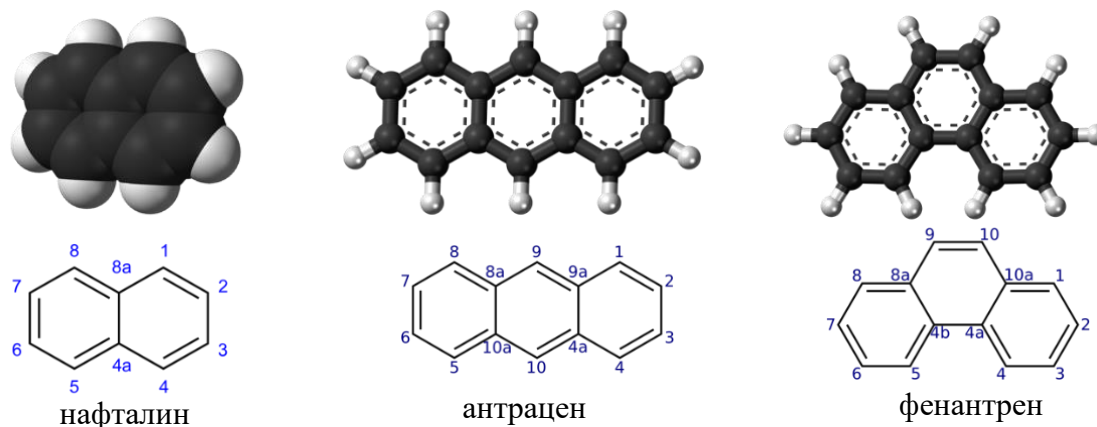
Фиг. 2 Диаграма на Яблонски

При стайна температура повечето органични молекули се намират в най-ниското вибрационни ниво на основното електронно състояние на системата -  $S_0$ . Абсорбцията е преход между две електронни състояния. В резултат от поглъщане на енергия, молекулата преминава от по-нисшо на по-висшо електронно състояние. Изискването е да има източник на енергия. [5]

## **ГРУПИ ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ**

Всички органични твърди полупроводникови материали се делят на пет групи: молекулни кристали, молекулни комплекси, металоорганични комплекси, полимерни полупроводници, пигменти.

**Молекулните кристали** са полициклични нискомолекулни ароматни съединения. Те имат кристалност и ароматни пръстени със спрегнати двойни връзки. Към тях се отнасят: антрацен  $C_{14}H_{10}$ , нафталин  $C_{10}H_8$ , фенантрен, перилен, коронен, виолантрен, изовиолантрен и фталоциан. Структурата на някои от тях е показана на фиг.2. Повечето материали от този клас имат дупчеста проводимост. Енергията на активация на носителите на заряд е (1-3) eV. Подвижността на носителите на заряд е ниска  $\mu = (0,5-1) \text{ m}^2/\text{V.s}$ . Специфичното им електрическо съпротивление е  $10^{15} \text{ Ohm.cm}$ .

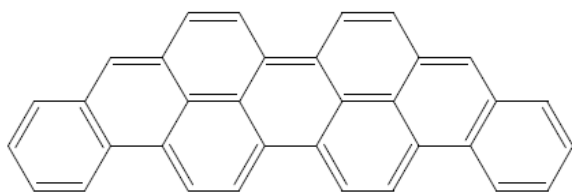


**Фиг. 2**

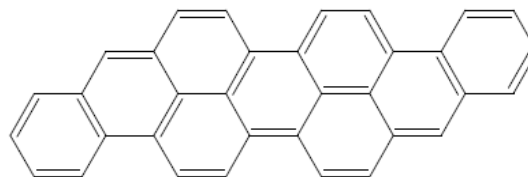
**Молекулните комплекси** са полициклични нискомолекулни съединения с електронни взаимодействия между молекулите на веществото. Те имат дупчесто-акцепторна проводимост. Едната от молекулите на комплекса е способна да отдава електрон, а другата – да приема, като при предаването на заряда възниква йонна връзка между молекулите. Електропроводимостта на молекулните комплекси е по-голяма от тази на молекулните кристали. По структура те са еднородни и слоисти със слоеве p-тип и r-тип.

Еднородна структура имат халогенароматните комплекси. Типичен еднороден молекулен комплекс е виолантрен – йод, в който виолантренът има свойствата на донор, а йодът на акцептор. При увеличаване на концентрацията на йода, ширината на забранената зона се изменя от 0,18 до 0,45 eV. Този материал има дупчеста проводимост.

Слоист молекулярен комплекс е изовиолантрен – калий. Структурите на виолантрена и изовиолантрена са показани на фиг. 3.



виолантрен



изовиолантрен

Фиг. 3

**Металоорганичните комплекси** са нискомолекулни вещества, чиято молекула съдържа в центъра си атом на метал. Енергията на активация на носителите на заряд е над 1 eV. Подвижността на носителите на заряд е относително висока  $\mu = 10 \text{ m}^2/\text{V.s.}$  Основните носители на заряд са дупките. Металоорганичните комплекси могат да полимеризират и имат специфично електрическо съпротивление от 109 Ом.см до 1013 Ом.см.

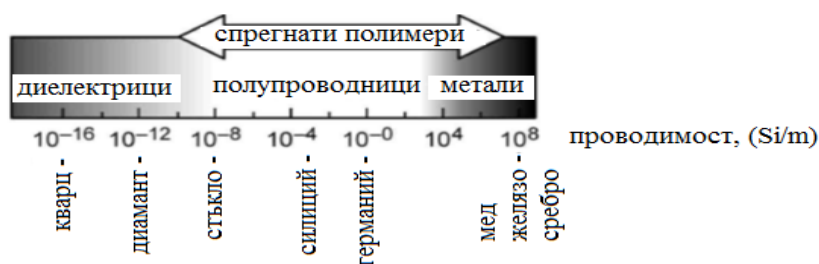
Пример за металоорганичен комплекс е меден фталоцианин  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8(\text{CuPc})$ . На негова основа екип от химици и физици от университета в Калифорния са разработили малък и евтин сензорен чип, който може да засече следи от водороден прекис (Journal of the American Chemical Society, 2008). Това е химикалът, който се използва в най-често срещаната форма на създадени в домашни условия експлозиви. Такива бомби бяха използвани при атентатите в лондонското метро. Сензорът се явява евтин инструмент и за следене на замърсяване с парите от водороден прекис, изпускани от някои от продуктите, които работниците във фабриките използват.

Сензор се състои от тънки филми от кобалтов и меден фталоцианин, за да отчита безгрешно дали около него се намира водороден прекис. Сензорът работи като следи променливостта на електропроводимостта, използвайки тънки метални филми “фталоцианини”. При излагане на водороден прекис, филмите се държат по различен начин, в зависимост от използвания метал. Филмите, направени от кобалтов фталоцианин, отчитат намаления в електрическия поток, докато тези, направени от мед или никел, показват увеличения.

**Полимерните полупроводници** са материали с дълги спрегнати вериги (линейни молекули с редуващи се единични, двойни и/или тройни връзки) и сложен физико-химичен строеж. Проводимостта им се осигурява от изместването на електрони, които се движат по протежение на макромолекулни вериги със спрегнати връзки.

Американския физик Алан Хигер и химиците А. Макдиармид (САЩ) и Х. Ширакава (Япония) откриват, че при определени условия спрегнатите полимери могат да имат проводимост близка до металната – фиг. 4.





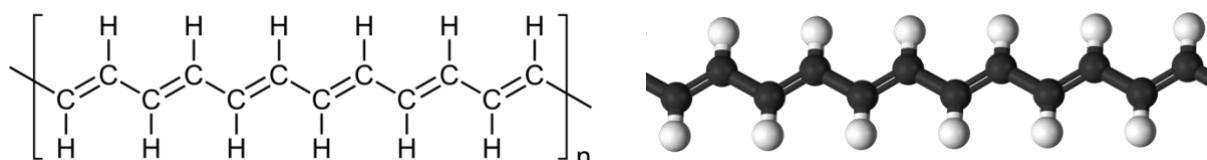
Фиг. 4

Типичен пример на спрегнати полимери е полиацетиленът (ПА) -  $(\text{CH})_n$ , показан на фиг. 5, който има свойства на полупроводник. За обяснение на процесите на проводимост в ПА е създаден модел, в който проводимостта е свързана не с движението на внесените йони между полимерните вериги, а с движението в полимерните вериги на някакви заредени частици – солитони и полярони – способни свободно да се преместват по веригата.

Солитоните са структурно устойчиви единични вълни, които се разпространяват в нелинейна среда. Солитоните са вълни, които проявяват свойства на частици. Затова те са квазичастици. При взаимодействие с друг солитон или с други трептения или частици, те не се разрушават, а продължават движението си, запазвайки структурата си непроменена.

Поляроните са квазичастици в кристалите, които са създадени, за да обяснят взаимодействието на електроните и атомите в твърдите тела. Поляронът се състои от електрон и съпровождащото го поле на еластична деформация на твърдото тяло, която може да се моделира като облак фонони.

За разлика от електроните и дупките, тези частици нямат и имат по-малка скорост на преместване. Обемната проводимост на тези материали е ограничена от това, че заредените частици трябва да прескачат от една верига на друга. Обаче при близко взаимно разположение на веригите (изпънат ПА) обемната проводимост може да бъде близка до проводимостта на медта при 300K.



Фиг. 5 Полиацетилен

**Пигментите** са оцветители, имащи полупроводникови свойства. За тях е характерна голяма енергия на забранената зона и слаба електропроводимост. Към полимерните пигменти се отнасят: индиго, еозин, пинацианол, радиофлавин, родамин, трипафлавин и др. Към природните пигменти се отнасят хлорофил, каротин и др. Пигментите са полупроводници с електронна или дупчеста проводимост. [6]

## **ПРИМЕРИ ЗА ОРГАНИЧНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ**

Примери за полупроводници на основата на органични съединения са нафталин, полиацетилен  $(CH_2)_n$ , антрацен, полидиацетилен, фталоцианиди, поливинилкарбазол. Органичните полупроводници имат предимство пред неорганичните: за тях е лесно да придадат желаните качества. Вещества със спрегнати връзки от вида  $C = C - C =$ , имат значителна оптична нелинейност и като резултат се използват в оптоелектрониката. В допълнение, зоните на енергийните разлики на органичните полупроводници се променят чрез промяна на формулата на съединението, което е много по-лесно от това на конвенционалните полупроводници. Кристалните алотропи на въглерода фулерен, графен и нанотръби също са полупроводници.

**Фулеренът** има структура във формата на изпъкнал затворен полиедър от четен брой въглеродни атоми. А допирането на фулерен  $C_{60}$  с алкален метал го превръща в свръхпроводник.

**Графенът** се формира от моноатомен въглероден слой, свързан с двумерна шестоъгълна решетка. Има рекордна топлопроводимост и мобилност на електроните, висока твърдост

**Нанотръбичките** се навиват в тръба от графит с диаметър от няколко нанометра. Тези форми на въглерод имат голямо бъдеще в наноелектрониката. В зависимост от адхезията, те могат да проявяват метални или полупроводникови качества. [7]

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

Монокристалните и поликристалните органични полупроводници са изходни материали за изготвянето на различни прибори. Основен критерий за използването на органичните полупроводници е тяхната чистота. Затова им се прави пречистване чрез кристализация от разтвор, сублимация, хроматография от разтвор или от пара и зонно пречистване.

Органичните полупроводници се използват за изготвяне на терморезистори с висока температурна стабилност на пиезоелемента, резонансни кръгове в интегрални

схеми, радиационни дозиметри, детектори на инфрачервено излъчване, фоторезистори, квантови генератори, тензодатчици с висока чувствителност.

Приборите, изготвени на основата на органичните полупроводници, се отличават с висока механична устойчивост и издръжливост при тропични климатични условия, при повишени вибрационни и ударни натоварвания. Например такива терморезистори могат да се използват за контрол на температурния режим във вибрационни установки.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Органична електроника е поле на материалознание по отношение на дизайна, синтез, характеризиране и приложение на органични молекули или полимери които показват желателно електронни свойства като проводимост. За разлика от конвенционалните неорганични проводници и полупроводници, органичните електронни материали са изградени от органични (на основата на въглерод) молекули или полимери, като се използват синтетични стратегии, разработени в контекста на органична химия и полимерна химия.

Едно от обещаните предимства на органичната електроника е тяхната потенциална ниска цена в сравнение с традиционната електроника. Атрактивните свойства на полимерните проводници включват тяхната електропроводимост (която може да варира от концентрациите на допанти) и сравнително висока механична гъвкавост. Някои имат високи термична стабилност. [8]

## ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

- [1]. *Полупроводник*. (2021). Извлечено от УИКИПЕДИЯ:  
<https://bg.wikipedia.org/wiki/Полупроводник>
- [2]. *Какво са проводници, полупроводници и диелектрици?* Извлечено от  
<https://bg.besthomemaster.com/2763095->
- [3], [6]. *Аморфни полупроводници – неорганични стъкла и органични полупроводници* .  
(2020). Извлечено от <http://web.uniplovdiv.bg/yovcheva/lectures/PDM/PDM%20-%20Lecture%209.pdf>
- [4], [5]. *Основни органични електролуминесцентни материали Органични полупроводници*. (2019). Извлечено от  
[http://diliev.com/Home/materiali/Masters/displei/lekci\\_i\\_EL\\_displei.pdf](http://diliev.com/Home/materiali/Masters/displei/lekci_i_EL_displei.pdf)
- [7]. *Примери за полупроводници. Видове, свойства, практическо приложение*.  
Извлечено от <https://muzruno.ru/obrazuvane/131337-primeri-za-poluprovodnici-vidove-svojstva.html#i-8>
- [8]. *Органична електроника - Organic electronics*. (2021). Извлечено от  
[https://bg.mihalicdictionary.org/wiki/Organic\\_electronics](https://bg.mihalicdictionary.org/wiki/Organic_electronics)