

Программа
краткосрочного повышения квалификации преподавателей и научных работников
высшей школы по направлению
«Планарные материалы (пленки и покрытия, интерфейсы, молекулярные слои,
гетероструктуры) и технологии их получения»
на базе учебного курса

«Электронные свойства наноразмерных органических материалов и их
интерфейсов»

Цель: Целью изучения курса является получение фундаментальных знаний и практических навыков в области электронноспектроскопических исследований свойств полупроводниковых органических материалов и их интерфейсов с твердотельными поверхностями.

Категория слушателей: преподаватели и научные работники высшей школы

Срок обучения: 48 часов

Форма обучения: с частичным отрывом от работы

Режим занятий: 8 часов в день

Курс относится к тематическому разделу “Электронные свойства органических и композитных наноматериалов”

Целью изучения курса является получение фундаментальных знаний и практических навыков в области электронноспектроскопических исследований свойств полупроводниковых органических материалов и их интерфейсов с твердотельными поверхностями – области знаний, имеющей большое значение для современного материаловедения, физики наноразмерных и молекулярных структур, физики и химии конденсированного состояния и тонких пленок. Задачи курса состоят в изучении основных электронных характеристик и механизмов процессов, происходящих в полупроводниковых органических материалах и на их интерфейсах, и в получении практических навыков по формированию тонкопленочных интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов и по экспериментальному определению электронных характеристик таких структур методом низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока.

Требования к уровню освоения учебного курса

Преподаватели должны:

- 1.Знать:
 - причины электропроводности сопряженных органических материалов;
 - основные особенности химического состава, геометрической структуры и электронные свойства полупроводниковых органических пленок;
 - основные виды электронных процессов в пограничных областях наноразмерных органических материалов.
- 2.Иметь навыки:
 - формирования тонкопленочных интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов;
 - экспериментального определения электронных характеристик интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических

материалов методом низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока;

- 3.Иметь представление:
 - о плотности электронных состояний полупроводниковых органических материалов;
 - об электронноспектроскопических исследованиях интерфейсных барьеров и плотности электронных состояний сопряженных органических материалов;
 - о влиянии электрон-донорных и электрон-акцепторных заместителей на электронную структуру сопряженных органических молекул и полупроводниковых материалов на их основе.

Научные работники должны:

- 1.Знать:
 - причины электропроводности сопряженных органических материалов;
 - основные особенности химического состава, геометрической структуры и электронные свойства полупроводниковых органических пленок;
 - основные виды электронных процессов в пограничных областях наноразмерных органических материалов.
- 2.Иметь навыки:
 - формирования тонкопленочных интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов;
 - экспериментального определения электронных характеристик интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов методом низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока;
- 3.Иметь представление:
 - о плотности электронных состояний полупроводниковых органических материалов;
 - об электронноспектроскопических исследованиях интерфейсных барьеров и плотности электронных состояний сопряженных органических материалов;
 - о влиянии электрон-донорных и электрон-акцепторных заместителей на электронную структуру сопряженных органических молекул и полупроводниковых материалов на их основе.

Учебный курс «Электронные свойства наноразмерных органических материалов и их интерфейсов» состоит из дистанционной и очной частей.

Дистанционная часть учебного образовательного курса обеспечивает слушателя необходимым объемом знаний по выбранной тематике, включая подготовку слушателя к проведению лабораторного практикума. Задача дистанционной составляющей учебного курса – подготовить слушателя к очному посещению лаборатории Электроники поверхности твердого тела, на Физическом факультете Санкт-Петербургского Государственного Университета. Дистанционная (теоретическая) часть учебного курса состоит из четырех лекций:

Лекция 1. Введение. Электропроводность сопряженных органических материалов.

Сопряжение в органических материалах. Причина электропроводности и полупроводниковых свойств в органических материалах. Носители заряда в органических материалах.

Лекция 2. Химический состав, геометрическая структура и электронные свойства полупроводниковых органических пленок.

Состав и структура молекул, образующих полупроводниковые органические материалы. Контроль состава и структуры с помощью Оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, с помощью спектроскопии поглощения рентгеновских лучей. Преимущественная ориентация сопряженных органических молекул на подложке, аморфная фаза, микрокристаллиты.

Лекция 3. Электронные процессы в пограничных областях наноразмерных органических материалов.

Особенности применения ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии к исследованию интерфейсов органических пленок. Потенциал ионизации и уровень границы зоны проводимости в органических материалах. Интерфейсный сдвиг уровня вакуума. Протяженный интерфейсный диполь. Область интерфейсного диполя в однокомпонентных и допированных органических пленках. Ковалентная связь, комплекс переноса заряда и электронный обмен на интерфейсе. Модификация химической и электронной структуры органического материала и материала подложки вследствие взаимодействия на интерфейсе. Взаимодействие на интерфейсах при напылении металлического слоя поверх пленки полупроводниковых органических материалов. Диффузия атомов металлов и кислорода в тонкопленочные сопряженные органические материалы.

Лекция 4. Плотность электронных состояний полупроводниковых органических материалов.

Интеграл взаимодействия электронов, находящихся на орбиталях соседних молекул. Расщепление молекулярных уровней для различных конфигураций расположения молекул в материале. Расщепление молекулярных уровней в зависимости от размера кластера. Зависимость энергии электрона от волнового вектора в бесконечных цепях полимеров и при нарушении структурной регулярности цепи. Понятие о незаполненных электронных состояниях в полупроводниковых органических материалах. Основы экспериментальных методов исследований незаполненных электронных состояний. Основы методов теоретических исследований незаполненных электронных состояний. Энергетический спектр вакантных (незаполненных) электронных состояний по данным рентгеновской абсорбционной (NEXAFS). Влияние различия энергий связи атомов ввиду несимметрии их расположения в молекуле на NEXAFS анализ. Метод "строительных блоков" (building block – в оригинале). Тенденция изменения энергетического расположения σ^* (C-C) пиков в зависимости от длины связи между атомами C. Плотность незаполненных электронных состояний полупроводниковых органических материалов по данным обращенной фотоэмиссионной спектроскопии (IPES) и низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока (СПТ).

Очная (экспериментальная) часть учебного курса заключается в получении практических навыков по формированию тонкопленочных интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов и по экспериментальному определению электронных характеристик таких структур:

Лабораторная работа 1. Определение электронных характеристик интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов методом низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока.

Цель работы: получение практических навыков по формированию тонкопленочных интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов и по

экспериментальному определению электронных характеристик таких структур методом низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока.

Методические рекомендации по реализации учебной программы

На дистанционную, очную часть учебного курса и самостоятельную работу отводится 10, 27 и 11 часов, соответственно. Полное содержание лекций в электронной дистанционной части учебного курса находится на сайте www.nanoobr.ru. Для контроля степени освоения теоретической части учебного курса (лекций) используются **тестовые вопросы** для самопроверки и **контрольные вопросы**.

Тестовые вопросы к курсу

«Электронные свойства наноразмерных органических материалов и их интерфейсов»

Лекция 1. Введение. Электропроводность сопряженных органических материалов.

Вопрос 1. Преимущества сопряженных органических материалов в плане разработки устройств микро и наноэлектроники следующие.

Ответ 1.1. Органические полупроводниковые устройства демонстрируют повышенную стабильность.

Ответ 1.2. Органические полупроводниковые устройства демонстрируют подвижность носителей заряда выше, чем у неорганических полупроводников.

Ответ 1.3. Механическая эластичность и возможность создания устройств на основе нескольких или одной молекулы.

Вопрос 2. Чем характеризуется обобществление π - электронов в случае незамкнутых -СН- цепей?

Ответ 2.1. Обобществление частичное. Наблюдается чередование одиночных и двойных связей, которые постоянно заменяют друг друга.

Ответ 2.2. Такие молекулярные цепочки инвариантны по отношению к сдвигу на одно-несколько звеньев с поворотом вокруг оси молекулы, поэтому происходит полное обобществление.

Ответ 2.3. Происходит полное обобществление. Такие молекулярные цепочки обладают металлическими свойствами.

Вопрос 3. В каких связях задействованы валентные электроны атомов углерода в сопряженных органических соединениях?

Ответ 3.1. Два из них задействованы в формировании Сигма связей с соседними атомами углерода, один из них задействован в образовании связи с атомом водорода, а еще один из них, расположенный на p - орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости молекулы, участвует в формировании π -связи.

Ответ 3.2. Два из них задействованы в формировании Сигма связей с соседними атомами углерода и еще два задействованы в образовании связей с атомами водорода.

Ответ 3.3. Один из них задействован в образовании связи с атомом водорода, а остальные, расположенные на p - орбиталях, ориентированных перпендикулярно плоскости молекулы, участвуют в формировании π -связей.

Вопрос 4. Носителями заряда в сопряженных органических материалах являются.

Ответ 4.1. Электроны, расположенные на p - орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости молекулы.

Ответ 4.2. Дважды заряженные квазичастицы образованные парой электронов или дырок, окруженных областью поляризации среды.

Ответ 4.3. Обобществленные Пи-электроны и дырки.

Вопрос 5. Какие характеристики сопряженной цепи соответствуют положительно заряженному полярону?

Ответ 5.1. Для положительно заряженного полярона характерно формирование связанной пары дефектов.

Ответ 5.2. Наличие в цепи дефекта в виде двух последовательных двойных связей.

Ответ 5.3. Наличие в цепи дефекта в виде двух последовательных одиночных связей.

Лекция 2. Химический состав, геометрическая структура и электронные свойства полупроводниковых органических пленок.

Вопрос 1. На основе каких органические молекул формируют полупроводниковые пленки? Ответ 1.1. Полимеры и олигомеры.

Ответ 1.2. Малые органические молекулы.

Ответ 1.3. Полимеры и олигомеры с сопряженными химическими связями

Вопрос 2. Как изменяется энергетическое положение РФЭС пика атома углерода C1s, при сравнении спектров следующих компонент органических молекул: (C=O), тиофен, -CH₂-, бензол, -C-Al?

Ответ 2.1. Происходит сдвиг в сторону меньших энергий в диапазоне от 240 эВ до 232 эВ.

Ответ 2.2. Появляются сателлиты со стороны меньших энергий.

Ответ 2.3. Происходит сдвиг в сторону меньших энергий приблизительно на 5 эВ.

Вопрос 3. Как изменяются энергетические положения пиков в XAS спектре C-края поглощения при замещении атомов водорода в бензоле атомами фтора?

Ответ 3.1. Замещение приводит к сдвигу, по крайней мере, одного пика в сторону меньших энергий.

Ответ 3.2. Замещение приводит к сдвигу всего спектра в сторону меньших энергий.

Ответ 3.3. Замещение приводит к сдвигу трех характерных пиков в спектре в сторону больших энергий.

Вопрос 4. При каких условиях в случае термического осаждения пленок CuPc, PTCDA и NTCDA наблюдается преимущественное формирование поликристаллического органического покрытия?

Ответ 4.1. На поверхности подложки 5x20 Au(001).

Ответ 4.2. При температурах подложки в интервале от 70 °C до 200 °C и при охлаждении подложки до температур ниже -100 °C

Ответ 4.3. В вакуумно-осажденных пленках на подложку, находящуюся при комнатной температуре.

Вопрос 5. На чем основано определение преимущественной ориентации сопряженных органических молекул в пленке с помощью NEXAFS исследований?

Ответ 5.1. Электронные переходы на π^* - орбитали происходят при наличии у вектора напряженности электрического поля падающего рентгеновского пучка составляющей, параллельной ориентации π^* - орбитали.

Ответ 5.2. Электронные переходы на π^* - орбитали происходят, если падающий рентгеновский пучок параллелен ориентации π^* - орбитали.

Ответ 5.3. На сравнении XAS спектров N-края поглощения и C-края поглощения.

Лекция 3. Электронные процессы в пограничных областях наноразмерных органических материалов.

Вопрос 1. В методе УФС чему соответствует максимальная кинетическая энергия в распределении фото-эмиттированных электронов из металла?

Ответ 1.1. Она соответствует электронам, возбужденным с уровня Ферми

Ответ 1.2. Она соответствует значению работы выхода металла.

Ответ 1.3. Она соответствует электронам, возбужденным с уровня вакуума.

Вопрос 2. Как с помощью УФС определить энергетическое положение уровня границы зоны проводимости?

Ответ 2.1. Максимальная кинетическая энергия в распределении фото-эмиттированных электронов соответствует энергетическому положению уровня границы зоны проводимости.

Ответ 2.2. Зная энергию возбуждающих фотонов и измерив ширину спектра фото-эмиттированных электронов?

Ответ 2.3. Оно не может быть определено непосредственно методом УФС.

Вопрос 3. Какие значения характерны для интерфейсного сдвига уровня вакуума в случае интерфейсов органических пленок с металлами?

Ответ 3.1. Значения сдвига принимают значения в диапазоне от -4 до 4 В, что соответствует формированию интерфейсного диполя, отрицательный заряд в котором расположен со стороны металла.

Ответ 3.2. Сдвиг имеет положительные значения.

Ответ 3.3. Сдвиг имеет отрицательные значения, что соответствует формированию интерфейсного диполя, отрицательный заряд в котором расположен со стороны металла.

Вопрос 4. Что характерно для случая формирования протяженного интерфейсного диполя?

Ответ 4.1. Значительные изменения энергетического положения границ фотоэлектронного спектра при толщинах органической пленки до примерно $1-2$ нм.

Ответ 4.2. Помимо формирования резкого интерфейсного диполя, происходит изменение положения уровня вакуума при увеличении толщины осаждаемой пленки до $5-10$ нм.

Ответ 4.3. Изменение значений интерфейсного сдвига уровня вакуума.

Вопрос 5. Можно ли объяснить ход потенциала в области протяженного интерфейсного диполя в терминах области пространственного заряда в полупроводниках?

Ответ 5.1. В нелегированных органических пленках не может быть объяснен, а в легированных может.

Ответ 5.2. Да, может.

Ответ 5.3. Можно объяснить в случае нелегированных органических пленок.

Вопрос 6. Что соответствует явлению переноса электронного заряда на интерфейсе с образованием слабого π -комплекса?

Ответ 6.1. Образование дополнительных интерфейсных состояний, обусловленных образованием связей между атомами подложки и атомами С, О и N и другими в составе молекулы.

Ответ 6.2. Формирование интерфейсного диполя без образования дополнительных интерфейсных состояний.

Ответ 6.3. Формирование биполярных энергетических состояний в запрещенной зоне органической пленки.

Вопрос 7. Что характерно для явления диффузии атомов In, Ag и Au при напылении на пленку PTCDA?

Ответ 7.1. Атомы Ag и Au диффундируют в объем пленки PTCDA

Ответ 7.2. Глубина проникновения атомов In, Ag и Au в пленку достигала 10 нм.

Ответ 7.3. Атомы In диффундируют в объем пленки PTCDA, а атомы Ag и Au – нет.

Лекция 4. Плотность электронных состояний полупроводниковых органических материалов.

Вопрос 1. Как относительный разворот соседних молекул олигомеров влияет на межмолекулярное взаимодействие между ними?

Ответ 1.1. Разворот на 30-50° приводит увеличению расстояния между олигомерами от 0.32 нм до 0.42 нм.

Ответ 1.2. Межмолекулярное взаимодействие усиливается.

Ответ 1.3. Разворот на 30-50° приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в 3-5 раз.

Вопрос 2. Что характерно для молекул “структурно-регулярного” политиофена?

Ответ 2.1. Ширина энергетических зон соответствует их ширине в модельных структурах на основе идеальных бесконечных цепей политиофена.

Ответ 2.2. Ширина запрещенной зоны имеет значения около 4 эВ.

Ответ 2.3. Угол относительного разворота соседних мономеров составляет менее 20°.

Вопрос 3. Каковы характеристики зон незаполненных π^* состояний в конденсированном бензоле?

Ответ 3.1. Имеют характерную ширину зон 1-2 эВ, расположены в энергетическом диапазоне до 6-7 эВ выше уровня Ферми.

Ответ 3.2. Имеют характерную ширину зон 5 эВ, расположены в энергетическом диапазоне до 6-7 эВ выше уровня вакуума.

Ответ 3.3. Характерная ширина зон составляет 12-14 эВ

Вопрос 4. Чем вызваны неточности при определении ПНЭС малых органических молекул, состоящих из менее 30 углеродных атомов, с помощью NEXAFS?

Ответ 4.1. Отклонениями энергий возбуждения внутренних электронных уровней ввиду несимметрии расположения атомов в молекуле, отклонениями энергий возбуждения уровней для случаев молекул менее 30 углеродных атомов.

Ответ 4.2. Отклонениями энергий возбуждения внутренних электронных уровней ввиду несимметрии расположения атомов в молекуле, отклонениями энергий возбуждения уровней для случаев нейтральных и ионизованных атомов, влиянием на электронный спектр остовой дырки.

Ответ 4.3. Отклонениями энергий возбуждения внутренних электронных уровней ввиду несимметрии расположения атомов в молекуле, отклонениями энергий возбуждения в падающем пучке.

Вопрос 5. Какие методы расчета электронных свойств твердых тел относят к группе *ab initio* методов расчета?

Ответ 5.1. Методы, основанные непосредственно на теоретических принципах квантовой механики и не использующие каких-либо эмпирических параметров или экспериментальных данных.

Ответ 5.2. Методы в которых рассматриваются π -электронные орбитали, а влияние более глубоко лежащих σ - орбиталей учитывается путем выбора параметров.

Ответ 5.3. Методы, в которых для построения неупорядоченной структуры используют построение периодической структуры из достаточно больших единичных ячеек, внутри каждой из которых упорядоченность отсутствует.

Вопрос 6. Причина расщепления π^* пиков в NEXAFS спектрах анилина и фенола по сравнению с NEXAFS спектром бензола следующая.

Ответ 6.1. Энергия связи атома С, ближайшего к атомам N и O, примерно на 1.2 эВ, 1.6 эВ больше, чем средняя энергия связи остальных атомов С.

Ответ 6.2. Существенное отличие размера молекул анилина и фенола, по сравнению с молекулой бензола.

Ответ 6.3. В случае анилина и фенола происходит понижение энергии связи атомов С по сравнению бензолом.

Вопрос 7. На чем основан метод ”строительных блоков” (building block – в оригинале)?

Ответ 7.1. На анализе зависимости энергетического расположения σ^* (С-С) пиков от длины связи между атомами С.

Ответ 7.2. На том, что спектральные особенности ПНЭС, исходящие от невзаимодействующих частей молекул, суммируются.

Ответ 7.3. На анализе завышения интенсивности низко-лежащих π^* пиков в NEXAFS спектрах.

Вопрос 8. Какова тенденция изменения энергетического расположения σ^* (С-С) пиков плотности состояний в зависимости от длины связи между атомами С?

Ответ 8.1. Значения энергетического положения пиков σ^* (С-С) и соответствующих особенностей ПНЭС растут при увеличении длины связи.

Ответ 8.2. Значения энергетического положения пиков σ^* (С-С) и соответствующих особенностей ПНЭС уменьшаются линейно при увеличении длины связи.

Ответ 8.3. Значения энергетического положения пиков σ^* (С-С) увеличиваются на 6-7 эВ при изменении длины связи от 1.39 Å. до 1.42 Å.

Контрольные вопросы для проверки материала

Вопросы к лекции 1. Введение. Электропроводность сопряженных органических материалов.

1. Укажите преимущества и недостатки сопряженных органических материалов в плане разработки устройств микро и наноэлектроники.
2. Формирование электронной плотности в сопряженных органических материалах. Рассмотрите пример: расположение Пи-орбиталей в молекулах транс-полиацетилена ($(-CH-)_n$) и бензола (C_6H_6).
3. Сопряжение в циклических молекулах. Обобществление Пи- электронов в молекуле бензола.
4. Чередование одиночной и двойной химических связей в сопряженных нециклических молекулах. Сопряжение в проводящих полимерах.
5. Носители заряда в сопряженных органических материалах. Нарушение чередования одиночных и двойных химических связей.

Вопросы к лекции 2. Химический состав, геометрическая структура и электронные свойства полупроводниковых органических пленок.

1. Приведите примеры групп молекул, образующих полупроводниковые пленки.
2. Как изменяется энергетическое положение РФЭС пика атома углерода C1s, при сравнении спектров следующих компонент органических молекул: (C=O), тиофен, -CH₂-, бензол, -C-Al?
3. К каким характерным сдвигам особенностей XAS спектра C-края поглощения приводит замещение атомов водорода в бензоле атомами фтора?
4. Укажите температурные режимы вакуумного осаждения пленок CuPc, PTCDA и NTCDА в которых характерно формирование поликристаллического органического покрытия.
5. Сравните XAS спектры N-края поглощения H₂-фталоцианина при различной взаимориентации вектора напряженности электрического поля падающего рентгеновского пучка и нормали к исследуемой поверхности.

Вопросы к лекции 3. Электронные процессы в пограничных областях наноразмерных органических материалов.

1. Укажите основные направления в исследованиях электронных процессов при формировании интерфейсов органических пленок методами физики и химии поверхности.
2. Поясните процедуру определения потенциала ионизации органических материалов с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.
3. Как возможно определить энергетическое положение уровня границы зоны проводимости?
4. Каков недостаток использования ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для анализа стыковки энергетических зон на интерфейсе?
5. Укажите характерные значения энергетических положений уровня границы валентной и зоны уровня границы зоны проводимости для тонких пленок тетра-диангидрид карбоксильной кислоты перилена и фталоцианина меди.
6. Изобразите схематически зонную энергетическую диаграмму интерфейса металл/органическая пленка с учетом и без учета интерфейсного сдвига уровня вакуума.
7. Какова тенденция изменения значений сдвига уровня вакуума для интерфейсов металл/органическая пленка в зависимости работы выхода металла по данным УФС.
8. Поясните суть экспериментальных УФС результатов, указывающих на то, что область интерфейсного диполя может распространяться на 5-10 нм в приинтерфейсную область пленки.
9. Как разница в концентрациях в чистой и допированной органической пленках влияет на выбор подхода к объяснению хода потенциала в области протяженного интерфейсного диполя в этих материалах?
10. Какие экспериментальные результаты могут свидетельствовать в пользу образования ковалентной связи на интерфейсе органического материала с подложкой. Приведите примеры таких связей.
11. Какие дополнительные интерфейсные состояния образуются в случаях образования слабого π-комплекса и в случае электронного обмена без локализации заряда?
12. Изобразите схематически изменение плотности интерфейсных электронных состояний в результате нанесения ЛБ пленки фталоцианина на поверхность n-Si (на основе данных Рис.3.8).
13. Опишите механизм взаимодействия с поверхностью Si(100)-2x1 сопряженных молекул, таких как ацетилен, бутадиев, бензол.
14. Какой вариант интерфейсного взаимодействия наиболее вероятен в случае молекул анилина C₆H₅-NH₂ и поверхности GaN(0001)-(1x1)? Поясните, сравнивая спектры на Рис. 3.10.

15. Опишите, как можно наблюдать диффузию олигомеров тиофена на поверхности Si(100)-2x1. Рассмотрите Рис. 3.12.
16. Образование каких химических связей характерно для интерфейса пленок олигодиофенов с поверхностью Si(100)-2x1 и Si(111)-7x7 подложки?
17. Какие характерные типы химического взаимодействия наблюдаются при осаждении тонких металлических слоев Cu, Ag, Al, Au на поверхность поли(октилтиофена)?
18. Какой преимущественный механизм формирования интерфейса при осаждении Li на поверхность пленок олигомеров б-фенила, как он обнаруживается в электронных спектрах?
19. Как проявляется явление диффузии атомов In при напылении слоя In на пленку PTCDA? Рассмотрите результаты, представленные на Рис. 3.16.
20. Какие экспериментальные результаты обнаруживают явление диффузии атомных компонент подложек оксида кремния, ZnO, CdS, GaAs и InAs в пленки фталоцианина меди (CuPc)?

Вопросы к лекции 4. Плотность электронных состояний полупроводниковых органических материалов.

1. Приведите выражение для интеграла взаимодействия электронов, находящихся на орбиталях соседних молекул ψ_1 и ψ_2 .
2. На примере олигомеров политиофена расскажите, как изменяется межмолекулярное взаимодействие в зависимости от межмолекулярного расстояния, относительного сдвига, разворота соседних молекул, размера молекулы.
3. Как изменяется ширина энергетических зон в кластерах б-тиофена при изменении количества молекул от 2 до 20?
4. Сравните НОМО и LUMO ветви зависимостей $E(k)$ в случаях цепи незамещенного поли(фенилен-винилена) и в случае замещения в виниленовой группе молекулы атома водорода радикалом NH_2 .
5. Какие зоны энергетических состояний появляются на зонной диаграмме сопряженного полимера при внесении дополнительного электрона в цепь полимера путем легирования, либо за счет инжекции или взаимодействия на интерфейсе, либо путем фотовозбуждения?
6. Понятие о незаполненных электронных состояниях в полупроводниковых органических материалах. Характерное расположение π^* и σ^* зон состояний в конденсированном бензоле.
7. Какие знания о незаполненных электронных состояниях можно получить с помощью методик обращенной фотоэмиссионной спектроскопии, спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей, низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии, спектроскопии полного тока?
8. С чем связаны неточности при определении плотности незаполненных электронных состояний малых органических молекул, состоящих из менее 30 углеродных атомов, с помощью спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей?
9. Сравните системы уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма. Математический и физический смысл собственных значений оператора Кона-Шэма.
10. Сравните подходы, используемые в *ab initio* методах расчета электронных свойств твердых тел и в эмпирических и полуэмпирических методах расчета
11. Сформулируйте одно - два приближения относительно структуры неупорядоченных твердых тел, которыми целесообразно воспользоваться для проведения расчетов их электронной структуры.

12. Определение природы пиков (peak assignment) в NEXAFS спектрах. Как расположены $\pi^*(C-C)$, $\sigma_1^*(C-C)$ и $\sigma_2^*(C=C)$ пики в спектрах конденсированного бензола? Рассмотрите Рис. 4.6.
13. Какие характерные изменения по сравнению с NEXAFS спектром бензола наблюдаются в спектрах материалов молекул на основе кольца фенила таких как, например, анилин, фенол и монофлуоробензол?
14. Поясните влияние различия энергий связи атомов в молекуле на NEXAFS спектры ароматических молекул на примере спектров пленок кристена и перилена.
15. Поясните возможности building block метода примере материалов на основе серии молекул алкоholes: метанол, н-пропанол, аллил-алкоголь, и пропаргил-алкоголь (см. Рис. 4.9).
16. Опишите тенденцию изменения энергетического расположения $\sigma^*(C-C)$ пиков в зависимости от длины связи между атомами C.
17. Рассмотрите основные спектральные особенности плотности электронных состояний, определенные методом обращенной фотоэмиссионной спектроскопии для пленок CuPc и 6-тиофена (см. Рис. 4.11).
18. Сравните спектральные особенности плотности электронных состояний пленок PTCDA, установленные экспериментально и путем теоретических расчетов (см. Рис. 4.12).
19. Сравните спектральные особенности плотности электронных состояний пленок металлофталоцианинов, определенные по данным IPES, NEXAFS при различных углах падения рентгеновского пучка и по данным вторичной низкоэнергетической спектроскопии полного тока (см. Рис. 4.13).

В конце очной части учебного курса слушатели готовят отчеты по **темам контрольных рефератов**, которые используются для контроля степени усвоения всего учебного курса на базе экспериментальных результатов и их обработки с применением знаний из дистанционной части курса.

Темы контрольных рефератов по курсу

«Электронные свойства наноразмерных органических материалов и их интерфейсов»

1. Состав, структура полупроводниковых органических материалов, возможности применения различных видов органических материалов в устройствах микро- и нано - электроники.
2. Формирование интерфейсного потенциального барьера на границе полупроводниковых органических материалов с твердотельными поверхностями.
3. Теоретические расчеты электронных характеристик сопряженных органических материалов
4. Электронноспектроскопические исследования плотности электронных состояний сопряженных органических материалов
5. Влияние электрон-донорных и электрон-акцепторных заместителей на электронную структуру сопряженных органических молекул и полупроводниковых материалов на их основе.

Учебно-тематический план

№	Название учебного курса и лекций	Всего, час.	в том числе (указать часы)			Форма контроля
			Дистанционные лекции (самостоятельное изучение, дистанционное общение преподавателем, вопросы-ответы через email, форум, чат и др.)	Самостоятельная работа. Подготовка ответов с контрольными вопросами, выполнение реферата	Очный практикум, включая подготовку и отчет	
	"Электронные свойства наноразмерных органических материалов и их интерфейсов"	48 ч.				
1	Лекция 1. Введение. Электропроводность сопряженных органических материалов. Лекция 2. Химический состав, геометрическая структура и электронные свойства полупроводниковых органических пленок. Лекция 3. Электронные процессы в пограничных областях наноразмерных органических материалов. Лекция 4. Плотность электронных состояний полупроводниковых органических материалов.		10	3		1. Контрольные вопросы (электронная зачетка) 2. Дополнительные вопросы
2	Лабораторная работа 1. Определение электронных характеристик интерфейсных структур на основе полупроводниковых органических материалов методом низкоэнергетической вторичной электронной спектроскопии полного тока.				27	Отчет
3	Выполнение реферата			8		Реферат
Итоговый контроль			Итоговый зачет			

**Список литературы (основной и дополнительной),
а также других видов учебно-методологических материалов и пособий,
необходимых для изучения (конспектов лекций, видеолекций, лазерных
дисков и др.).**

**Список литературы
и др. дополнительных источников информации.**

Основная литература

1. Norden B. Krutmeijer E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers, The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm 2000.

2. Schott M. and Nechtstein M. Introduction to conjugated and conducting polymers in: *Organic conductors*, Ed. by: Farges J.P. Marcel Dekker: New-York, 1994, p. 495-538.
3. Menon R. Charge transport in conducting polymers in: *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Ed. by: Nalwa H.S. Wiley: New-York, 1997, p. 47-140.
4. Bredas J. L., Calbert J. P., da Silva Filho D. A. and Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2002, Vol. 99, p. 5804-5809.
5. Бразовский С. А. и Кирова Н. Н. Экситоны, поляроны и биполярны в проводящих полимерах. *Письма в ЖЭТФ*, 1981, Том 33, Ном. 1,6-10, С. 4-8.
6. I.Hill, D. Milliron, J. Schwartz and A. Kahn, Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties. *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 354.
7. W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, J.-J. Pireaux, *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications*, Marcel Dekker, New York, 2002.
8. Y. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, 1996.
9. Hitchcock A. P., Newbury D.C., Ishii I., Stöhr J. et al., Carbon K-shell excitation of gaseous and condensed cyclic hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, 1986, Vol. 85, p. 4849-4862.
10. Oji H., Mitsumoto R., Ito E. et al., Core hole effect in NEXAFS spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons: Benzene, chrysene, perylene and coronene, *J. Chem. Phys.* 1998, Vol. 109, No. 23, p. 10409-10418.

Дополнительная литература

1. Conwell E.M. Transport in conducting polymers in: *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Ed. by: Nalwa H.S. Wiley: New-York, 1997, p. 1-45. Petty M.C. *LB films: an introduction*, Cambridge University Press: Cambridge, 1996, -230 p.
2. McKeown N.B., *Phtalocyanine materials: synthesis, structure and function*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998, -224 p.
3. Springborg M., Schmidt K., Meider H., and De Maria L., Theoretical studies of electronic properties of conjugated polymers, in: *Organic Electronic Materials*, Ed. by: Farchioni R. and Grosso G., Springer, Berline, 2001, p. 39-88.
4. Spanggaard H., Krebs F. C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 2004, Vol. 83, p. 125-146.
5. O. F. Panchenko, L. K. Panchenko, Interaction of slow electrons with surface: Empty electronic states and inelastic scattering effects, *Vacuum* 81 (2007) 766
6. Комолов С. А., Лазнева Э. Ф., Комолов А. С. Длина свободного пробега электронов низких энергий в тонких пленках фталоцианина, *Письма в ЖТФ*, 2003, Том. 29, Вып. 23, 2003, С. 13-19.
7. Комолов А.С. Незаполненные электронные состояния пленки олигомера кватерфенила и ее интерфейса с поверхностями золота и окисленного кремния, *ЖТФ* 2006, Том. 76, Вып. 3, С. 70-74.