Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Физический факультет
«Совершенствование системы подготовки научно-педагогических кадров»

УТВЕРЖДАЮ

Программа
краткосрочного повышения квалификации преподавателей и научных работников высшей школы по направлению

«Проблемы подготовки кадров по приоритетным направлениям науки, техники, сервиса и других сфер, относящихся к национальным интересам России»

на базе учебного курса
“ Электронные свойства органических полупроводников ”

Цель: Целью изучения курса является получение новых фундаментальных знаний и практических навыков в области физики и химии органических полупроводниковых материалов.

Категория слушателей: преподаватели и научные работники высшей школы

Срок обучения: _36 часов____

Форма обучения: _с частичным отрывом от работы_________________

Режим занятий: _8 часов в день___________________________________

Целью изучения курса является получение новых фундаментальных знаний и практических навыков в области физики и химии органических полупроводниковых материалов. Задачи курса состоят в изучении особенностей межмолекулярного взаимодействия и структуры органических полупроводников, особенностей электронных состояний в органических полупроводниках, механизмов движения носителей заряда в органических полупроводниках. Практическая часть задач состоит в получении навыков по приготовлению тонкопленочных структур на основе органических полупроводниковых материалов и исследованию их электрофизических характеристик.

Требования к уровню освоения учебного курса

Преподаватели должны:

- 1.Знать:

- основные виды органических полупроводниковых материалов;
  - особенностей электронных состояний в органических полупроводниках;
  - механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках;
- 2.Иметь навыки:
  - по приготовлению тонкопленочных структур на основе органических полупроводниковых материалов на твердотельной поверхности;
  - экспериментальных исследований электрофизических характеристик органических полупроводников и тонкопленочных структур на их основе;
- 3.Иметь представление:
  - о видах кристаллических структур, характерных для органических полупроводников;
  - о возможностях использования органических материалов в устройствах микро- и нано - электроники.

Научные работники должны:

- 1.Знать:
  - основные виды органических полупроводниковых материалов;
  - особенностей электронных состояний в органических полупроводниках;
  - механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках;
- 2.Иметь навыки:
  - по приготовлению тонкопленочных структур на основе органических полупроводниковых материалов на твердотельной поверхности;
  - экспериментальных исследований электрофизических характеристик органических полупроводников и тонкопленочных структур на их основе;
- 3.Иметь представление:
  - о видах кристаллических структур, характерных для органических полупроводников;
  - о возможностях использования органических материалов в устройствах микро- и нано - электроники.

Учебный курс «Сканирующая зондовая микроскопия органических молекулярных материалов» состоит из дистанционной и очной частей.

Дистанционная часть учебного образовательного курса обеспечивает слушателя необходимым объёмом 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 пяти лекций:

Лекция 1. Введение. Сопряженные органические молекулы и органические полупроводниковые материалы

Ароматические молекулы и гетероциклические соединения, формирующие органические твердые тела. Обобществление Пи- электронов: результаты расчетов для молекулы антрацена. Наиболее важные виды полупроводниковых органических материалов

Лекция 2. Межмолекулярное взаимодействие и структура органических полупроводников.

Виды межмолекулярного взаимодействия характерные для различных видов органических кристаллов. Структура органических кристаллов на основе неполярных молекул. Структура органических кристаллов на основе молекул полярными заместителями и кристаллов на основе комплексов переноса заряда.

Лекция 3. Особенности электронных состояний в органических полупроводниках.

Решения уравнения Шредингера в модели свободных электронов. Решение уравнения Шредингера для кристалла в приближении слабой связи электрона с ионным остовом. Решение уравнения Шредингера для кристалла в приближении сильной связи электрона с ионным остовом. Длина свободного пробега электрона. Применимость модели обобществленных электронов. Отклонение кристаллического потенциала от периодического и интеграл взаимодействия.

Лекция 4. Электропроводность органических полупроводников.

Плотность состояний в неупорядоченных твердых телах. Особенности механизмов электропроводности в органических полупроводниках. Особенности проводимости по локализованным состояниям. Особенности проводимости по делокализованным состояниям.

Сравнение температурных зависимостей электропроводности в случаях прыжкового и когерентного транспорта носителей.

Лекция. 5. Механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках.

Температурная зависимость подвижности носителей заряда. Носители заряда и уровни транспорта в органическом полупроводнике. Влияние дефектов и напряженности электрического поля на подвижность носителей заряда в органических кристаллах. Прыжковый механизм движения носителей заряда. Модель Басслера. Температурная зависимость подвижности и зависимость подвижности от приложенного электрического поля по модели Басслера.

Очная (экспериментальная) часть учебного курса заключается в получении практических навыков по проведению СЗМ измерений на поверхности полимерных структур и обработке полученных СЗМ изображений. Основные задания лабораторного практикума следующие.

Лабораторная работа 1. Электрофизические свойства тонкопленочных структур на основе полупроводниковых органических материалов.

Цель работы: получение практических навыков по приготовлению тонкопленочных структур на основе органических полупроводниковых материалов и исследование их электрофизических характеристик.

Методические рекомендации по реализации учебной программы

На дистанционную, очную часть учебного курса и самостоятельную работу отводится 10, 15 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

«Сканирующая зондовая микроскопия органических молекулярных материалов»

Лекция 1. Введение. Сопряженные органические молекулы и органические полупроводниковые материалы

Вопрос 1. Чем сформированы органические твердые тела?
Ответ 1.1. Молекулами или ионами углерода.
Ответ 1.2. Молекулами или их ионами, относящимися к области органической химии.
Ответ 1.3. Циклическими органическими молекулами

Вопрос 2. Как сдвигаются области поглощения при изменении размеров области сопряжения в серии молекул нафталина, антрацена, тетрацена и петнацена?
Ответ 2.1. Области поглощения сдвигаются в направлении увеличения длины волны при увеличении длины области сопряжения.
Ответ 2.2. Области поглощения сдвигаются в направлении уменьшения длины волны при увеличении длины области сопряжения.
Ответ 2.3. Размер области сопряжения в выбранной серии молекул практически неизменен.

Вопрос 3. Могут ли гетероциклические соединения, содержащие N, O, S – атомы, формировать органические твердые тела?
Ответ 3.1. Да, могут.
Ответ 3.2. Гетероциклические соединения, формирующие органические твердые тела, содержат только N и O атомы, помимо углерода и водорода.
Ответ 3.3. Нет, не могут

Вопрос 4. Как связаны обобществление Пи- электронов и перекрытие pz орбиталей соседних атомов углерода в органических молекулах?
Ответ 4.1. Перекрытие pz орбиталей приводит только к перераспределению Пи-электронов на LUMO орбитали.
Ответ 4.2. Обобществление Пи- электронов можно представить как перекрытие pz орбиталей соседних атомов углерода.
Ответ 4.3.. Перекрытие pz орбиталей не влияет на распределение Пи-электронов

Вопрос 5. Являются ли сильные донорно-акцепторные комплексы, полярные в основном состоянии, видом полупроводниковых органических материалов?
Ответ 5.1. Да, являются.
Ответ 5.2. Нет. Это справедливо только лишь для слабых донорно-акцепторных комплексов, неполярных в основном состоянии.
Ответ 5.3. Донорно-акцепторные комплексы, в отличие от ароматических углеводородов, не могут формировать полупроводниковые органические материалы.

Лекция 2. Межмолекулярное взаимодействие и структура органических полупроводников.

Вопрос 1. Для кристаллов на основе неполярных молекул межмолекулярное притяжение определяется следующим.
Ответ 1.1. Притяжение определяется дисперсионным взаимодействием.
Ответ 1.2. Тем, что энергия возрастает с уменьшением расстояния r как $1/r^{12}$
Ответ 1.3. Формированием ковалентных связей между наиболее химически активными атомами соседних молекул.

Вопрос 2. Кристаллическая структура нафталина, антрацена следующая.
Ответ 2.1. Моноклинная
Ответ 2.2. Кубическая
Ответ 2.3. Триклинная и при этом узлы атомной решетки представлены димерами.

Вопрос 3. Из скольких молекул состоят примитивные ячейки кристаллов перилена?
Ответ 3.1.2 молекулы
Ответ 3.2. 8 млдекуд
Ответ 3.3. Возможные варианты: 2 и 4 молекулы

Вопрос 4. Какова характерная структура органических кристаллов Д-А комплексов?
Ответ 4.1. Кристаллы сильных Д-А комплексов имеют стопочную структуру, а кристаллы слабых Д-А комплексов имеют вид herringbone.
Ответ 4.2. Кристаллы Д-А комплексов имеют стопочную структуру.
Ответ 4.3. Кристаллы слабых Д-А комплексов имеют стопочную структуру, а кристаллы сильных Д-А комплексов имеют вид herringbone.

Вопрос 5. Структура кристалла на основе молекул с полярными заместителями 1,4-dibromo-naphthalene следующая.
Ответ 5.1.Моноклинная с 8 молекулами в примитивной ячейке.
Ответ 5.2. Триклинная с 1 молекулой в примитивной ячейке.
Ответ 5.3. Наблюдаются два вида структуры: α фаза - 4 молекулы в примитивной ячейке и β фаза - 2 молекулы в примитивной ячейке.

Лекция 3. Особенности электронных состояний в органических полупроводниках.

Вопрос 1. В модели свободных электронов энергия свободных электронов зависит от волнового вектора **(k)** следующим образом.
Ответ 1.1. Энергия свободных электронов - квадратичная функция волнового вектора **(k)**
Ответ 1.2. Энергия свободных электронов представляет собой две волны для электронов, движущихся в направлении +x и –x.
1.3. Энергия свободных электронов – обратная функция волнового вектора **(k)**

Вопрос 2. При каких значениях волнового вектора (k) расположены точки разрыва зависимости E(k) в приближении слабой связи электрона с ионным остовом.
Ответ 2.1. При значениях, кратных $\pm 2\pi/a$, где a – расстояние между соседними узлами в выбранном направлении.
Ответ 2.2. При значениях, кратных $\pm\pi/a$, где a – расстояние между соседними узлами в выбранном направлении.
Ответ 2.3. При значениях, соответствующих запрещенным энергетическим зонам E(k).

Вопрос 3. Для зависимости E(k) в приближении сильной связи справедливо.
Ответ 3.1. Атомные уровни расщепляются в зону, где энергия E - периодическая функция от (k).
Ответ 3.2. Значения интеграла взаимодействия больше для низколежащих зон, поэтому все изменения атомных уровней –сдвиг и расщепление- для них сильнее выражены.
Ответ 3.3. Ширина зоны пропорциональна интергалу перекрытия электронных оболочек соседних атомов.

Вопрос 4. Каково условие примости модели движения электронов по обобществленным энергетическим уровням?
Ответ 4.1. Подвижность носителей заряда должна быть не меньше 10 $см^2$/В/с.
Ответ 4.2. Длина свободного пробега **L** больше параметра решетки **a**
Ответ 4.3. Длина свободного пробега **L** не должна быть меньше 1 нм.

Вопрос 5. Критерий локализации Андерсона для двумерной структуры следующий (имеем в виду обозначения: A- интеграл взаимодействия, ±Vo – пределы отклонения энергий узлов решетки о средних значений)
Ответ 5.1. Vo/A >10
Ответ 5.2. Vo/A >5
Ответ 5.3. В двумерной структуре все состояния локализованы при нарушении периодичности.

Лекция 4. Электропроводность органических полупроводников.

Вопрос 1. Энергии Ea и Eb в модели Мотта-Дэвиса (Рис.4.1) определяют следующее.
Ответ 1.1. Границы “хвостов” плотности локализованных состояний в запрещенной зоне.
Ответ 1.2. Четкие границы энергетических зон проводимости и валентной. Соответственно
Ответ 1.3. Границу между локализованными и делокализованными состояниями в зонах.

Вопрос 2. Название HOMO (highest occupied molecular orbital) в органических полупроводниках соответствует следующему.
Ответ 2.1. Энергетическому положению уровня границы зоны проводимости.
Ответ 2.2. Расположению пика плотности состояний в окрестности уровня Ферми E_F.
Ответ 2.3. Энергетическому положению уровня границы валентной зоны.

Вопрос 3. Условия для реализации прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по энергетическим состояниям вблизи E_F следующие.
Ответ 3.1. Выполнение условия $qRE \ll kT$, где q - модуль заряда электрона, R - средняя длина прыжка, *E* - напряженность электрического поля.
Ответ 3.2. Ненулевая плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, низкотемпературные условия (менее 250 K).
Ответ 3.3. Значительный разброс расстояний между соседними молекулами.

Вопрос 4. В случае прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи краев энергетических зон прыжки между ближайшими соседями помеханизму Миллера-Абрахамса:
Ответ 4.1. Не будут давать вклад в проводимость
Ответ 4.2. Являются основным механизмом проводимости
Ответ 4.3. Наблюдаются наравне с проводимостью с переменной длиной прыжка.

Вопрос 5. Наклон зависимости $\ln\sigma$ от 1/T в случае проводимости по локализованным состояниям на границе энергетических зон следующий.

Ответ 5.1. Ec-E_F
Ответ 5.2. (–1)*(Ea-E_F+w1), где w1- средняя энергия активации прыжков.
Ответ 5.3. (–1)*T в степени 3/4

Лекция. 5. Механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках.

Вопрос 1. Для зависимости μ(T) в кристалле перилена (Рис.5.1) справедливо следующее.
Ответ 1.1. При 30 K < T < 300 K **μ** растет с ростом температуры.
Ответ 1.2. **μ** уменьшается с температурой приблизительно от 100 cm2/Vs до 1 cm2/Vs
Ответ 1.3. При 30 K < T < 300 K **μ** уменьшается с ростом температуры приблизительно от 100 cm2/Vs до 1 cm2/Vs

Вопрос 2. Электронная поляризация среды в органическом материале -
Ответ 2.1. следует за электроном или дыркой
Ответ 2.2. движется в направлении, обратном движению электрона или дырки
Ответ 2.3. отсутствует, так как материал в целом нейтрален.

Вопрос 3. Среди материалов: Naphthalene, Anthracene, Tetracene, Pentacene, Perylene – наименьшим значением ширины запрещенной зоны обладает
Ответ 3.1. Tetracene
Ответ 3.2. Perylene
Ответ 3.3. Pentacene

Вопрос 4. Как изменяется подвижность носителей μ при увеличении напряженности электрического поля F в органических материалах с учетом модели Шокли?
Ответ 4.1. μ уменьшается при увеличении напряженности электрического поля F.
Ответ 4.2. μ растет сублинейно при увеличении напряженности электрического поля F.
Ответ 4.3. μ практически не зависит от напряженности электрического поля F.

Вопрос 5. Если экспериментальная зависимость **μ(T)** соответствует выражению для модели Басслера, то можно определить следующее.
Ответ 5.1. ширину распределения локализованных состояний
Ответ 5.2. среднюю глубину залегания локализованных состояний
Ответ 5.3. среднее значение расстояния между соседними сайтами, по которым происходят прыжки.

<u>Контрольные вопросы</u> для проверки материала

Вопросы к Лекции 1. Введение. Сопряженные органические молекулы и органические полупроводниковые материалы.

1. Каковы характерные значениями энергий возбуждения органических молекул и молекулярных твердых тела?
2. Каковы приблизительные значения энергии длинноволнового края поглощения молекул нафталина, антрацена и перилена в растворах?
3. Приведите 3-4 примера гетероциклических соединений, формирующих органические твердые тела.
4. Перечислите наиболее известные виды полупроводниковых органических материалов.

Вопросы к Лекции 2. Межмолекулярное взаимодействие и структура органических полупроводников.

1. Чем определяется межмолекулярное взаимодействие в органических кристаллах на основе неполярных молекул?
2. Каковы характерные особенности структуры органических кристаллов на основе комплексов переноса заряда?
3. Каково взаиморасположение плоскостей, содержащих антрацен, либо TCBN в кристаллах комплекса anthracene-tetracyanobenzene (TCNB)?
4. Приведите примеры органических кристаллов, узлы атомной решетки которых могут быть представлены димерами (парами молекул)?
5. Приведите пример кристалла на основе молекул с полярными заместителями, укажите характеристики его кристаллической структуры.

Вопросы к Лекции 3. Особенности электронных состояний в органических полупроводниках.

1. Сравните зависимость E(k) для электрона в кристалле и зависимость E(k)в случае свободных электронов.
2. Каковы основные модельные предположения, соответствующие приближению сильной связи электрона с ионным остовом?
3. Опишите отличие в выражениях для интеграла взаимодействия и интеграла перекрытия.
4. Как определить ширину энергетической зоны пропорциональна в зависимости от значений интеграла взаимодействия?
5. Опишите два варианта задания непериодичного потенциала (Рис. 3.2).
6. Какие величины входят в выражение для критерия локализации Андерсона?
7. Какие образуются электронные состояния, если при наличии беспорядка критерий Андерсона не выполнен?

Вопросы к Лекции 4. Электропроводность органических полупроводников.

1. Опишите зависимость плотности состояний от энергии в неупорядоченных полупроводниковых материалах по модели Мотта-Дэвиса (Рис.4.1)?
2. Какой вид имеет зависимость дифференциальной плотности состояний от энергии E, отсчитываемой от края зоны?
3. Какой смысл данного условия при рассмотрении прыжковой проводимости? Условие: $qR\mathit{E} \ll kT$, где q - модуль заряда электрона, R - средняя длина прыжка, *E* - напряженность электрического поля, к- постоянная Больцмана T- температура.
4. Почему в случае прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи краев энергетических зон прыжки между ближайшими соседями помеханизму Миллера-Абрахамса не будут давать вклад в проводимость?
5. Сравните выражения для температурных зависимостей проводимости по делокализованным состояниям (при энергии электрона $E>Ec$) и проводимости по локализованным состояниям на границе энергетических зон.
6. Сравните выражения для температурных зависимостей проводимости по состояниям вблизи E_F по механизму Миллера-Абрахамса и проводимости проводимость по состояниям вблизи E_F с переменной длиной прыжка.

Вопросы к Лекции 5. Механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках.

1. Как объяснить обратную зависимость подвижности от температуры в неупорядоченных органических материалах, включая низкомолекулярные сопряженные органические пленки и пленки сопряженных полимеров?

2. Почему значения энергий уровней транспорта (Ee и Eh) локализованных состояний распределены по энергии в органических полупроводниках?
3. Чем отличаются зависимости μ(T) для чистого кристалла перилена и кристалла с дефектами в диапазоне температур от 30 K до 330 K?
4. Что в рамках модели Басслера называют диагональным беспорядком?
5. Какое распределение в рамках модели Басслера недиагональным беспорядком?
6. Каков вид зависимости подвижности от приложенного электрического поля в рамках модели прыжковой проводимости Басслера?

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 органических полупроводников ”

1. Электрический ток, ограниченный пространственным зарядом, в органических полупроводниках. Анализ вольт-амперных характеристик.
2. Механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках.
3. Определение подвижности носителей заряда органических полупроводниках времяпролетным методом.
4. Электролюминесценция и фотовольтаический эффект в органических материалах.
5. Полупроводниковые устройства на основе тонких пленок и наноразмерных структур.

Учебно-тематический план

№	Название учебного курса и лекций	Всего, час.	в том числе (указать часы)			Форма контроля
			Дистанционные лекции (самостоятельное изучение, дистанционное общение с преподавателем, вопросы-ответы через email, форум, чат и др.)	Самостоятельная работа. Подготовка ответов на контрольные вопросы, выполнение реферата	Очный практикум, включая подготовку и отчет	
	“ Электронные свойства органических полупроводников ”	36 ч.				
1	Лекция 1. Введение. Сопряженные органические молекулы и органические полупроводниковые материалы Лекция 2. Межмолекулярное взаимодействие и структура органических полупроводников. Лекция 3.		10	3		1. Контрольные вопросы (электронная зачётка) 2. Дополнительные вопросы

	Особенности электронных состояний в органических полупроводниках. Лекция 4. Электропроводность органических полупроводников. Лекция. 5. Механизмы движения носителей заряда в органических полупроводниках.					
2	Лабораторная работа 1. Электрофизические свойства тонкопленочных структур на основе полупроводниковых органических материалов.				15	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. Као, Кван Ши. Перенос электронов в твёрдых телах. Электрические свойства органических полупроводников М. : Мир, 1984
2. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники : пер. с англ. М. : Мир, 1970.
3. W. Jones, Organic molecular solids: properties and applications, New York: CRC Press, 1997
4. W. Brütting. Physics of organic semiconductors. Wiley 2005
5. 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.
6. Mott H.F. and Davis E.A. *Electron processes in non-crtystaline materials*, Clarendon Press: Oxford, 1979, -374 p.
7. Бразовский С. А. и Кирова Н. Н. Экситоны, поляроны и биполяроны в проводящих полимерах. *Письма в ЖЭТФ*, 1981, Том 33, Ном. 1,6-10, С. 4-8.

Дополнительная литература

1. Norden B. Krutmeijer E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers, The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm 2000.
2. Бехштепт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников, М: Мир, 1990
3. Springborg M., Schmidt K., Meider H., amd De Maria L., Theoretical studies of electronic properties of conjugated polymers, in: *Organic Electronic Metarials*, 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. Комолов А.С. Фотовольтаический эффект в пленках поли(алкилтиофена) на кремниевой подложке, *ФТТ* 2001, Том. *43*, Вып. 2, С. 379.