

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Академик
А. Н. ФРУМКИН,
доктор химических наук
Б. Э. ДАВЫДОВ

Систематические исследования в области органических полупроводников начались в основном после второй мировой войны и были стимулированы поиском новых технически пригодных полупроводниковых материалов. Определенный импульс дали работы А. Сент-Дьердьи, указавшего, что многие биологические объекты являются органическими полупроводниками. Как выяснилось, ряд процессов в живых организмах, например фотосинтез, цветовое зрение, может быть описан в рамках полупроводниковой модели, поэтому исследование явлений, протекающих в органических полупроводниках, должно помочь решению фундаментальных биологических проблем.

Новый этап развития органических полупроводников связан с успехами науки о полимерах, в частности химии и физико-химии полисопряженных систем и полимерных комплексов с переносом заряда. На этом пути открываются перспективы создания материалов, сочетающих полупроводниковые и ценные конструкционные свойства.

К настоящему времени разработан ряд методов получения органических полупроводников, найдены пути целенаправленного изменения их свойств, а также открыты и детально изучаются характеризующие их физические явления. Результаты этих работ позволяют наметить основные направления дальнейшего развития исследований и практического использования органических полупроводников.

Чтобы стало яснее существо проблемы, следует остановиться на основных свойствах органических полупроводников — широкого класса органических веществ, обладающих электронной проводимостью: молекулярных кристаллов ароматических веществ, красителей, комплексов с переносом заряда, полимеров с сопряженными связями. Их электропроводность охватывает широкий интервал значений от величин, типичных для диэлектриков, вплоть до величин, характерных для металлов. Носителями тока в органических полупроводниках могут быть как электроны, так и дырки.

Генерация носителей заряда осуществляется через стадию возбуждения молекулы как единого целого, и свободные носители заряда находятся в поле действия молекулярных сил. Слабое межмолекулярное взаимодействие, а также недостаточная регулярность структуры обуславливают относительно низкую подвижность носителей заряда, которая в полученных до сих пор полимерных соединениях не превышает $1 \text{ см}^2/\text{сек}$, а в низкомолекулярных — $10 - 50 \text{ см}^2/\text{сек}$. Зависимость электропроводности от температуры имеет обычный для полупроводников экспоненциальный характер. Темновая проводимость может изменяться на несколько порядков при адсорбции паров и газов, под влиянием давления, при ориентации.

В ориентированных полимерных системах реализуется анизотропия проводимости, причем отношение проводимости во взаимноперпендикулярных направлениях достигает двух порядков. В ряде случаев у этих веществ наблюдаются нелинейность вольт-амперных характеристик и выпрямляющий эффект на границе с металлами или другими полупроводниками. Коэффициент выпрямления у некоторых из них достигает $10^4 - 10^5$. Сравнительно легко можно осуществить инжекцию носителей заряда из электродов в эти вещества.

Органические вещества с системой сопряженных связей образуют с акцепторами электронов комплексы с переносом заряда, электропроводность которых доходит до $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, приближаясь к электропроводности металлов. Монокристаллы некоторых соединений этого класса обладают уникальной анизотропией свойств.

Одно из важных качеств органических полупроводников — присущая многим из них фотоэлектрическая чувствительность. Фотопроводимость обусловлена понижацией, происходящей в результате взаимодействий возбужденных состояний (экситонов). Можно управлять как величиной, так и спектром фотоэлектрической чувствительности.

Особое значение имеет возможность сочетания в органических полупроводниках высокой фотоэлектрической чувствительности с низкой темновой проводимостью. Был обнаружен фотодиэлектрический эффект, т. е. повышение электрической емкости при освещении. Совмещение его с большой инерционностью рассеивания возбужденного состояния указывает на наличие в этих веществах элементов памяти. При освещении органических полупроводников может развиваться фотоэлектродвижущая сила. В некоторых из них недавно обнаружен фазовый переход в состояние с нелинейными электрическими и диэлектрическими характеристиками, свойственными сегнетоэлектрикам.

Многие органические полупроводники обладают значительной каталитической и фотосенсибилизирующей активностью в ряде реакций, условия передачи энергии в них обеспечивают хорошо выраженный сцинтилляционный эффект.

Перечисленные особенности органических полупроводников позволяют наметить пути их практического использования. При этом необходимо еще раз подчеркнуть следующее обстоятельство: в настоящее время органические полупроводники могут быть успешно применены только в тех случаях, когда высокая подвижность носителей заряда не является необходимым условием для функционирования того или иного устройства. Поэтому не следует рассчитывать на замену неорганических полупроводников органическими в ряде важных областей полупроводниковой техники. С другой стороны, на основании уже проделанной работы можно утверждать, что в некоторых случаях неорганические полупроводники могут быть с успехом заменены органическими. Более того, комплекс свойств органических полупроводников делает их перспективными для тех областей, в которых применение неорганических полупроводников встречает значительные трудности. В частности, специфические возможности применения органических полупроводников вытекают из того, что высокие коэффициенты поглощения этих веществ в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра позволяют создавать тонкопленочные элементы фотоэлектрических устройств, характеризующиеся большой спектральной избирательностью. Далее, в этих веществах заложены уникальные возможности получения материалов, изменяющих фотоэлектрические свойства в зависимости от температуры. Если добавить к этому относительно низкую чувствительность указанных материалов к различным примесям, а также ценные конструкционные свойства, сочетающиеся с возможностью

создания на их основе анизотропных структур, становится очевидным, что значение органических полупроводников выходит далеко за рамки их использования только для замены неорганических в традиционных областях применения последних.

Вопросы, связанные с практической реализацией эффектов, имеющих место в органических полупроводниках, можно разделить на три категории.

К первой относятся явления, которые уже в той или иной степени используются или могут быть использованы в ближайшее время. Например, устройства, где необходимы материалы, сочетающие высокое темновое сопротивление с большой кратностью изменения проводимости при освещении (активные элементы в электрофотографии, мишени для передающих телевизионных трубок и др.). В СССР на основе полимеров с некоторыми добавками разработаны новые электрофотографические слои, по своим показателям превосходящие аналогичные слои из неорганических материалов.

Органические и, в частности, полимерные полупроводники, являются эффективными сенситизаторами фотоэлектрической чувствительности неорганических полупроводников. Изучение оптических и фотоэлектрических свойств высокомолекулярных соединений позволило предложить в качестве совершенно новых спектральных сенситизаторов целый класс сопряженных полимеров, с помощью которых удалось получить электрофотографические слои с рядом ценных свойств — повышенной химической и термической стойкостью, панхроматической чувствительностью в широкой области спектра и др. Особенно эффективным оказалось использование органических полупроводников для электрофотографии в ультрафиолетовой области спектра, где применение неорганических веществ затруднительно.

На основе органических полупроводников созданы терморезисторы, тензодатчики, антистатика, датчики влажности, приборы для измерения вакуума, активные среды в пластмассовых сцинтилляторах. Во многих случаях эксплуатационные параметры перечисленных приборов, изготовленных на органических, в частности на полимерных, полупроводниках, значительно превосходят соответствующие характеристики неорганических материалов.

Остановимся теперь на возможностях практического применения органических полупроводников, для реализации которых необходимы еще дальнейшие исследования. Можно рассчитывать, что органические полупроводники будут применяться при создании электрофотографических и термопластических слоев для получения одно- и многоцветных диапозитивов с повышенной разрешающей способностью. Органические материалы могут помочь найти новые методы проявления электрофотографического изображения с использованием веществ, изменяющих оптические свойства под действием электрического поля. Перспективным является создание светочувствительных слоев из полимеров для вакуумной ультрафиолетовой области спектра с повышенной электрофотографической чувствительностью и радиационной устойчивостью для астро- и космической фотографии, а также голографии и микрофильмирования.

Эти работы наряду с новыми методами записи оптической информации на фотохромных материалах — один из путей решения проблемы бессерьбряной фотографии.

Должно получить дальнейшее развитие использование органических полупроводников в радиоэлектронике и автоматике. На основе тонкопленочных структур из органических полупроводников могут быть разработаны слаботочные выпрямляющие элементы, а также фотоэлектрические преобразователи световой энергии.

Фталоцианины, легированные акцепторами электронов, дают возможность образования тонкопленочных барьерных фотоэлементов с высокой чувствительностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Однако к. п. д. этих элементов пока остается низким. Дальнейшее исследование барьерных фотоэлементов из органических соединений, вероятно, сделает реальным разработку пленочных фотоэлектрических преобразователей световой энергии в электрическую с более высоким к. п. д., которые в отдельных случаях будут конкурировать с используемыми сейчас материалами.

В органических полупроводниках может быть осуществлен и процесс обратный процессу в фотоэлементе. Так, путем двойной инжекции носителей создан инжекционный диод с выходом рекомбинационного свечения 0,05 фотон/электрон. Столь большой выход на неорганических инжекционных диодах пока получить не удалось.

Используя особенности переноса носителей заряда в органических полупроводниках, а также инжекционные явления в режимах токов, ограниченных пространственным зарядом, можно создавать различные тонкопленочные нелинейные сопротивления (варисторы) с коэффициентом нелинейности 5—10 и элементы со стабилотронной вольт-амперной характеристикой.

Наконец, следует назвать гипотетические возможности применения органических полупроводников. К ним относится разработка органических сверхпроводников, способных согласно некоторым теоретическим оценкам сохранять сверхпроводимость при сравнительно высоких температурах.

*

Для решения всех этих задач, а также для выяснения дальнейших научных и практических возможностей использования органических полупроводников, следует вести работы во многих направлениях. Прежде всего должны широко развиваться исследования различных механизмов генерации и переноса носителей заряда. Они будут направлены на разработку методов существенного повышения квантового выхода, подвижности и времени жизни носителей в органических полупроводниках (в частности за счет введения акцепторных и донорных примесей), повышения регулярности структуры, увеличения межмолекулярного взаимодействия, обработки поверхности.

Важным направлением является изучение нового класса органических полупроводников с высокой электропроводностью — ион-радикальных солей. Нам нужны хорошие монокристаллы этих и других соединений с квазиодномерной структурой, так как они открывают пути поисков новых сверхпроводников. Для создания сверхпроводящих материалов представляет интерес также исследование слоистых структур из сверхтонких металлических слоев и полимерных или мономерных органических диэлектриков или полупроводников и слоистых систем на основе халькогенидов. Изучение свойств электронов проводимости в таких системах с помощью различных физических методов позволит понять особенности электронных состояний в них и ответить на вопрос, возможна ли вообще в этих системах высокотемпературная сверхпроводимость.

Существенны исследования энергетической структуры соединений с различными межмолекулярными взаимодействиями, изучение поверхностных состояний и контактных явлений, внешнего фотоэффекта, воздействия на неравновесные процессы в органических полупроводниках световых полей, электрических и магнитных полей.

Велико значение изучения механизма распада экситона на границе раздела органического полупроводника с электролитом, в частности для понимания первичных актов механизма фотосинтеза. Необходимым шагом в познании транспорта энергии в биологических системах является исследование электрофизических свойств отдельных элементов цепи переноса электронов, таких как цитохромы, и сопоставление их свойств с поведением более крупных субъединиц вплоть до электронпереносящих частиц, выделенных из митохондрий.

Успешное решение этих проблем должно базироваться на всестороннем развитии химических исследований, в первую очередь на создании новых методов синтеза органических полупроводников и целенаправленном регулировании строения и структуры этих веществ.

Важный характер имеют разработка новых методов создания стереорегулярных полимеров с системой сопряжения и упорядоченных надмолекулярных структур, в том числе характеризующихся высокой степенью анизотропии, получение блок- и привитых сополимеров, включающих полисопряженные фрагменты заданной структуры и насыщенные участки или блоки, обеспечивающие возможность плотной упаковки и анизотропию свойств, получение полисопряженных систем из олигомеров, способных к отверждению с образованием изделий нужной формы и свойств.

Необходимо провести всестороннее изучение механизма образования комплексов с переносом заряда на основе полисопряженных систем, разработать химические методы получения полимерных систем, изменяющих свои оптические свойства под действием электрического поля, температуры, давления и других факторов, а также полимеров, обладающих фотоэлектрической чувствительностью в инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра. Особого внимания заслуживают полимеры и мономеры в жидкокристаллическом состоянии.

Перспективны работы по целенаправленному синтезу элементоорганических и вообще гетероцепных соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами. Включение гетероатомов (азот, кислород, сера и др.) в цепь сопряжения позволяет решить и ряд теоретических задач, связанных с изучением влияния передачи сопряжения неподеленными парами электронов.

Наконец, надо развивать квантово-механическую трактовку внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полисопряженных системах.

Работы в области органических полупроводников интенсивно ведутся за рубежом. Об их масштабах свидетельствует сильно возросший поток публикаций в иностранных журналах, количество патентов на получение и использование органических, в частности полимерных, полупроводников достигло за последние 2,5—3 года нескольких сотен.

Необходимо значительно расширить работы в этой области и у нас, сконцентрировать исследования, создать научные коллективы, основным содержанием деятельности которых явились бы получение, модификация и изучение свойств органических полупроводников.