

ОРГАНИЧЕСКАЯ ПЛАСТИКОВАЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Прогресс создания миниатюрных устройств полупроводниковых приборов открыл наиболее широкий интервал изучения новых материалов на основе синтетических высокомолекулярных органических соединений. Создание альтернативных материалов и устройств размерами 1-10 нм обеспечивает рост производительности интегральных микросхем, как результат квантовых электрофизических свойств. А также изготовленные приборы работают на принципиально иных физических эффектах. Такие нано устройства можно разделить на два вида:

1. Приборы, построенные из отдельных молекул – это молекулярная электроника.
2. Твердотельные квантово-механические и одноэлектронные устройства – наноэлектроника.

В данной работе более подробно останавливаемся на особенности молекулярной электроники и на свойство известных нанообъектов. Таковыми являются многие органические молекулы, которые характеризуются электронной структурой, синтезом и физико-химическими свойствами.

Для описания электрофизических свойств нанообъектов (молекул и наноструктур) необходимо знать его электронную структуру (т.е. энергетический спектр валентных электронов). В общем случае эта задача сводится к решению уравнения Шредингера. Ввиду большого количества независимых переменных это исключительно трудная задача даже для случая малых молекул. Поэтому для расчета электронной структуры молекул и твердых тел используют различные приближенные методы.

Органические молекулы организованы на основе атомов углерода. Атом углерода имеет 4 валентных электрона – по два в 2s и 2p состояниях. В зависимости от геометрического расположения ближайших соседей возможно образование гибридных орбиталей трех видов: sp, sp² и sp³ (рис.1).

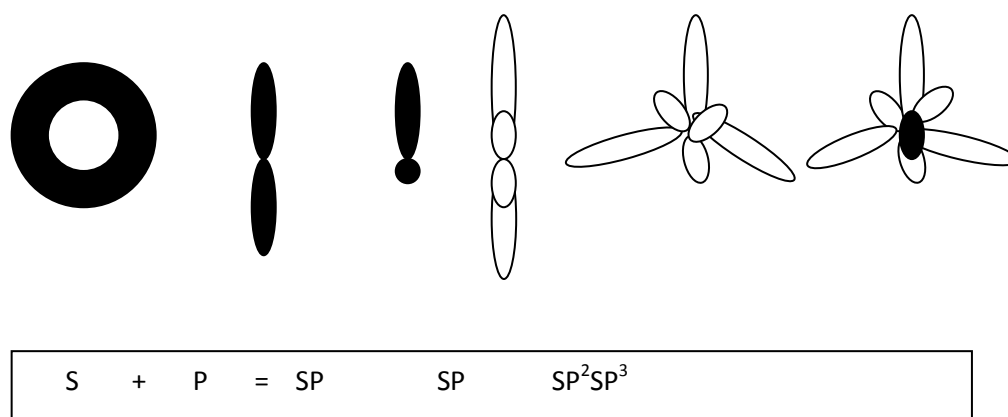


Рис.1. Гибридизация атомных орбиталей.

Соответственно возможно существование трех структурных форм углерода: 1) одномерный – карбин (угол между связями 180°), 2) двумерный – графит (угол между связями 120°) и 3) трехмерный – алмаз (угол между связями 109°). В молекулярной электронике особое внимание уделяется изучению цепочечных молекул, которое предполагается использовать в качестве молекулярных проводов.

Синтетические высокомолекулярные соединения или синтетические высокополимеры являются предметом обсуждения в данной работе. Это разнообразные материалы, обычно получаемые из доступного и дешевого сырья, которые получают пластические массы - пластмассы, сложные композиции, в которые вводят различные наполнители и добавки, придающие полимерам необходимый комплекс технических свойств, а также синтетические волокна. Эти материалы получают путем следующих процессов :

1. Реакция полимеризации – когда молекулы низкомолекулярного соединения-мономер - соединяются друг с другом с помощью ковалентной связи, образуя полимер.

2. Реакция поликонденсации - образования полимера из низкомолекулярного соединения, содержащий несколько функциональных групп вода, аммиак, галогеноводород.

В результате полимеризации и поликонденсации получены следующие материалы:

- а) полипропилен,
- б) полистрол,
- в) поливинилхлорид,
- г) политетрафторэтилен.,
- д) полиакрилаты.

Одним из вопросов получения полимеров является синтез на примере полиацетилена и полидиацетилена.

Полиацетилен, как и большинство сопряженных полимеров, трудно синтезируется, так как данный полимер практически нерастворим. Поэтому для полиацетилена нельзя применить обычные методы очистки и изучения полимеров. Чрезвычайно трудно определить молекулярную массу, дисперсность или число боковых связей между цепями. С помощью больших усилий созданы высокоэффективные катализаторы, позволяющих непосредственно получать чистый полиацетилен. Переходные металлы, используемые в качестве катализаторов для полимеризации ацетилена, обычно принадлежат к первому периоду таблицы Менделеева: никель, кобальт, титан, железо. Часто используют вспомогательные катализаторы для «активации» переходных металлов. Эти катализаторы служат для поляризации комплексов металлов или для перевода металла в наиболее подходящее валентное состояние. Катализаторы или смеси катализаторов растворимы, поэтому полимеризация ацетилена происходит в однородных фазах или на границе раздела между жидкой фазой, в которой растворен катализатор, и газовой фазой, содержащей ацетилен.

Другой цепочечный полимер это полидиацетилен. Мономеры диацетилена имеют 4 атома в линейном фрагменте. Концевые орбитали образуют связи с углеводородными группами. Существует более 100 видов мономеров диацетилена, отличающиеся концевыми группами (например – $(\text{CH})_n\text{CH}_3$, C_6H_5).

Полидиацетилен эффективно полимеризуется при термической обработке, температура полимеризация $50-100^{\circ}\text{C}$. Кинетика полимеризации описывается уравнением:

$$M = M_0 \exp(-kt)$$

где: M_0 – начальная концентрация мономера, M – текущая концентрация мономера, t – текущая концентрация мономера, $k = A \exp(-E_a / kT)$. Коэффициент - A зависит от температуры полимеризации и описывает частоту попыток поворота, E_a - энергия активации процесса полимеризации.

Энергия активации полимеризации зависит от следующих факторов:

- 1) от вида концевой группы (энергия взаимодействия соседних молекул)

2) от концентрации мономера (расстояние между ближайшими молекулами).

В большинстве случаев энергия активации находится в пределах 1-3 эВ. Этим значениям соответствует расстояние между соседними молекулами 3,4-4,2А молекулы мономера.

Зависимость степень полимеризации от времени полимеризации приведена на рис.2.

В связи с этим представляется возможным исследовать и создать альтернативные материалы и устройств с размерами 1-10 нм., способных обеспечить дальнейший рост производительности интегральных микросхем имеющих собственных электрофизических свойств. На основании этого можно создать приборы работающих на принципиально иных физических эффектах. Такие наноразмерные устройства можно разделить условно, на три вида:

1. Приборы на основе отдельных молекул(молекулярное электроника),
2. Твердотельные, квантово- механические и одноэлектронные устройства (наноразмерная электроника),
3. Органические материалы на основе пластмассы (пластиковая электроника).

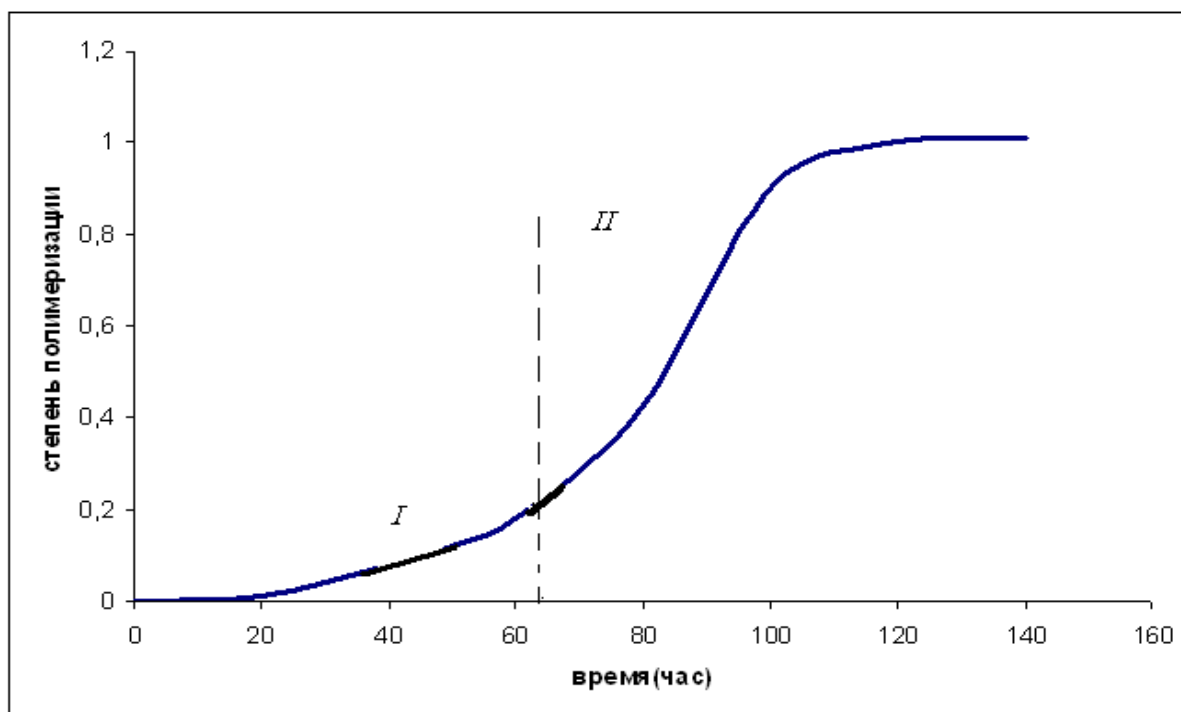


Рис. 2 Кинетика термической полимеризации полидиацетилена

Остановимся на некотором достижении в области пластиковой наноразмерной электроники. Ученые из Кембриджа создали пластиковую электронику на основе органических полупроводников, которые могут применяться в качестве датчиков в определенных диапазонах (рис.3).

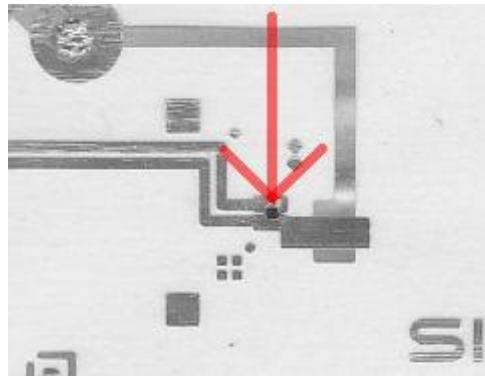


Рис.3 Органический полупроводниковый датчик.

Исследователи из лаборатории Кавендиша Кембриджского университета предложили новую технологию производства пластиковой электроники на основе растворимых органических полупроводников. Ученые надеются на основе этой технологии создать гибкие электронные устройства, потребляющие относительно малое количество энергии. Их работа была опубликована в мартовском выпуске журнала *AdvancedMaterials*.

Группа исследователей под руководством профессора Хеннинга Сиррингхауса предложила вместо традиционных кремниевых чипов использовать полимерные основы. В отличие от кремния, они гибкие и прозрачные.

Ученые утверждают: «Наше исследование показало, что электрические контуры можно создавать, используя новый класс амбиполярных органических материалов. Это позволяет упростить процесс производства. Обычно для создания эффективной гибкой электроники нужно использовать два активных материала. Наша технология позволяет достичь того же самого всего с одним материалом. Это как бы чернила, печать которых может проводиться при температуре чуть выше комнатной».

Разработанная в PlasticLogic технология изготовления транзисторов на полимерной основе потенциально способна многократно снизить высокий порог вхождения в полупроводниковое производство. Однако для полноценной конкуренции пластиковых микросхем с кремниевыми требуется решить еще массу сложных задач, отмечает Колпачёв.

Нынешняя реализация технологии PlasticLogic сейчас позволяет изготовить на ее основе лишь монохромные дисплеи с относительно невысокой частотой обновления, например, экраны на так называемых "электронных чернилах" (электрофоретические). В перспективе возможно создание на той же основе и более сложных систем: цветных дисплеев, способных отображать видео, чипов памяти, а впоследствии и полноценных микропроцессоров.

Пластиковый экран – Полимерный дисплей электронного учебника PlasticLogic 100 (рис.4)



Рис.4 Пластиковый дисплей.

Пластиковая электроника способна совершить революцию в разработке и производстве электронных устройств. Эта технология имеет много преимуществ с точки зрения стоимости, производства, экологии и разнообразия форм-факторов, которые позволят ей заменить кремний в разнообразных электронных устройствах в будущем.

Литература:

1. Азорелков И.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов А.В., Турбин П.В. Наноматериалы, нанопокртия, нанотехнологии. Учебное пособие. - Харьков: ХНУ им. В.Н. Наразмия, 2009. - 209 с.

СИСТЕМА $Gd(NO_3)_3 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$ ПРИ 298К

Кожомуратова Э.А.

Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына

УДК 541.49:546.681:669.866:66.094

В литературе известны различные комплексные соединения солей редкоземельных элементов с карбамидом, ацетамидом [1-3].

В литературе отсутствуют сведения о координационных соединениях метилендиацетамида с нитратом гадолиния. В настоящей работе описан синтез комплекса нитрата гадолиния с метилендиацетамидом методом растворимости, исследован его ИК спектры поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование растворимости в системе $Gd(NO_3)_3 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$ проводили в изотермических условиях в водном термостате при 298К. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 3 суток. В качестве исходных веществ использовали метилендиацетамид и шестиводный хлорид эрбия марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота (отгонкой по методу Кьельдаля) и гадолиния (методом комплекснометрического титрования).

Для установления места локализации химической связи в синтезированном соединении исследовали ИК спектры поглощения.

ИК спектры поглощения записывали на спектрометре FT-IR Model-400, Nicolet (400-4000 cm^{-1}) с использованием методики прессования в виде таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма растворимости системы нитрат гадолиния – метилендиацетамид – вода при 298К (рис.1, табл.1) представлена тремя ветвями кристаллизации. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу шестиводного нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 50,79% $Gd(NO_3)_3$ и 10,58% $C_5H_{10}O_2N_2$.

С повышением концентрации метилендиацетамида начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$.

Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 53,70 % $Gd(NO_3)_3$, 40,67 % $C_5H_{10}O_2N_2$, 5,63% H_2O , что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: 53,18% $Gd(NO_3)_3$, 41,02% $C_5H_{10}O_2N_2$, 5,25% H_2O . Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют от 50,83% – 22,17% - нитрата гадолиния и от 10,57 до 41,96- метилендиацетамида.

Третья ветвь (точки 19-25) соответствует кристаллизации метилендиацетамида.

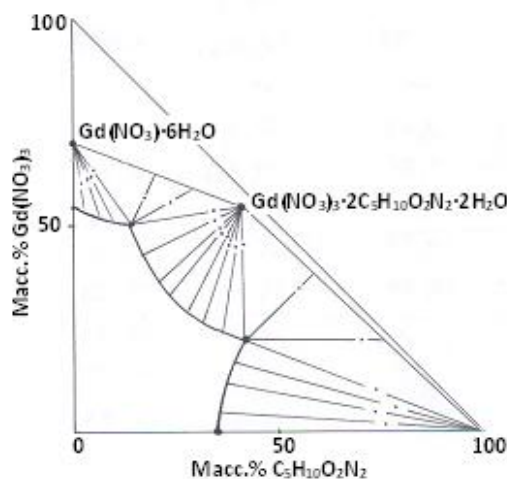


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $Gd(NO_3)_3 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$ при $25^{\circ}C$. Соединение было выделено в мелкокристаллическом виде и с целью определения места координационной связи были изучены ИК-спектры поглощения.

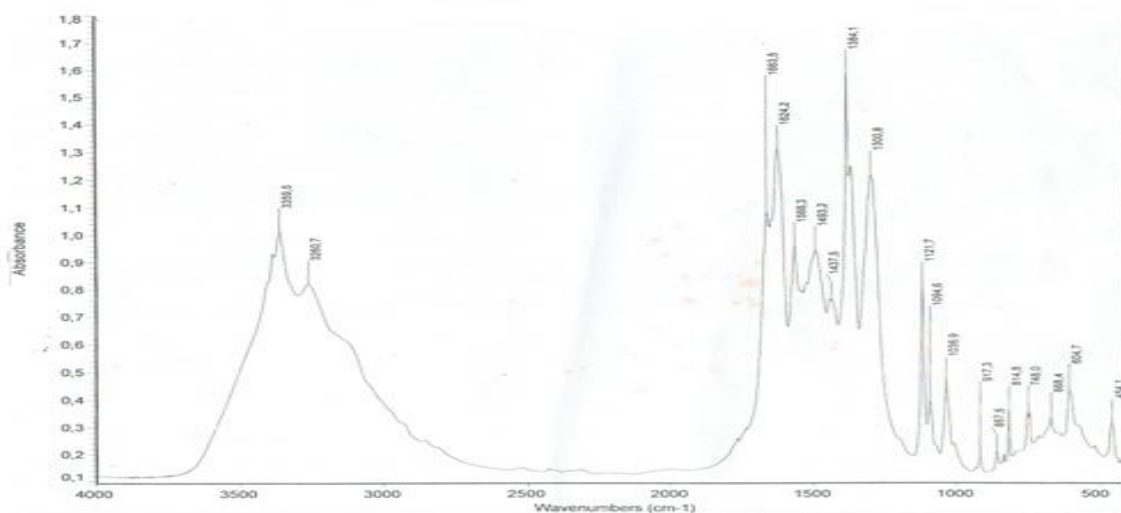


Рис. 2. ИК-спектр поглощения соединения $Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$

На ИК-спектрах соединения $Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2$ валентные колебания карбонильной группы $\nu(C=O)$ смещены в сторону длинноволновой области от 1700 cm^{-1} до 1663 cm^{-1} , указывая на ослабление связи $(C=O)$. Такое изменение $\nu(C=O)$ свидетельствует о координации метиленацетамида к ионам металла через кислород карбонильной группы. Это подтверждается упрочнением связи $(C-N)$. Полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию $\nu(C-N)$ смещаются в коротковолновую область от 1379 cm^{-1} (в не координированном метиленацетамиде) до $1437, 1493 \text{ cm}^{-1}$ в комплексе.

С целью нахождения индифферентного растворителя исследована растворимость нового соединения в органических растворителях. Определение растворимости проводили широко известным методом по разности масс. В качестве растворителя использовались ацетон, этиловый спирт, бензол, четыреххлористый углерод и диэтиловый эфир. Соединение хорошо растворяется в этаноле, несколько хуже в ацетоне, эфире и не растворимо в бензоле и четыреххлористом углероде.

Относительная плотность соединения $Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$, найденная по четыреххлористому углероду равна $1,97 \text{ г/см}^3$.

Относительная плотность нового соединения резко отличается от плотности исходной соли и имеет меньшее значение. Это указывает на более рыхлую структуру нового соединения, что, вероятно, обусловлено структурой метилендиацетамида.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $Gd(NO_3)_3$ - $C_5H_{10}O_2N_2$ - H_2O при $25^\circ C$

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы	
	$Gd(NO_3)_3$	$C_5H_{10}O_2N_2$	$Gd(NO_3)_3$	$C_5H_{10}O_2N_2$		
1	53,42	-	76,06	-	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	
2	52,65	2,43	71,18	0,42		
3	51,21	7,61	68,39	2,17		
4	50,84	10,62	66,94	3,83		
5	50,79	10,58	63,57	17,55	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$	
6	50,81	10,60	54,92	21,67		
7	50,83	10,57	52,19	27,13	$Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$	
8	41,92	15,46	49,58	32,07		
9	35,17	18,91	48,98	34,81		
10	34,07	22,63	48,81	36,68		
11	29,84	26,81	48,31	37,82		
12	27,26	39,65	46,73	38,16		
13	24,24	36,37	46,91	39,65		
14	22,17	41,96	46,43	40,92		
15	22,14	42,02	35,08	54,79		$Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O + C_5H_{10}O_2N_2$
16	22,19	42,05	22,24	72,17		
17	22,21	42,02	10,42	72,43	$C_5H_{10}O_2N_2$	
18	16,51	38,83	6,15	73,24		
19	12,25	37,16	5,47	71,81		
20	5,08	35,64	2,16	73,65		
21	-	35,53	-	-		

Таблица 2

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК - спектрах поглощения метилендиацетамида и комплексного соединения

$C_5H_{10}O_2N_2$	$Gd(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$	Отнесение
3415 3351	3359	$\nu_{as}(NH)$
3190	3260	$\nu_s(NH) + \nu_s(OH)$
2890	2890	$\nu(CH_2) + \nu_{as}(CH)$
1700, 1678	1663	$\nu(CO)$
1595	1566	$\delta(NH_2)$
1379	1493, 1437,	$\nu(CN)$
1320	1384	$\delta_s(CH_3)$
1280	1300	$\delta(CCN), \delta(CN)$
1150	1121	$\nu(CN), \delta(NH)$
1065	1094,	$\rho(CH_3)$
1015, 1025	1036	$P(NH_2)$
925, 897	917, 857, 748	$\nu(CCN), \nu(CC)$
605	668, 604	$\nu(CCN), \delta(NCO)$
435	454	$\delta(CCN), (CCO), (OCN)$

Литература:

1. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. -М.: Госхимиздат, 1957. – С.326.
2. А.с.№475138 СССР. МКЛ А01п 9/00. Стимулятор роста и развития хлопчатника. Иманакунов Б.И., Юн П.Т., Алтыбаева Д.Т., Макаров И.П., Черткова В.М., Юсупова Д. Заявл. 08.02.73; Оpubл.07.03.75. Бюлл. № 12. - 4 с.
3. А.с. №869735 СССР. МКЛ³ Стимулятор роста хлопчатника./Б.И.Иманакунов, С.И.Чертков, Б.С.Намазова, С.А.Казыбаев, П.Т. Юн, Т.Байдинов, А. Бердиев, В.М.Черткова. Заявл. 26.02.80; Оpubл. 07.10.81. Бюлл.№37. -4 с.
4. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М. Системы хлорид эрбия карбамид-вода и нитрат эрбия – карбамид-вода при 30°C. //Ж.неорган. химии. 1975. Т.20. №5. –С. 2510.
5. Мусаева Г.М., Осмонова С.С., Бообекова С.Б., Шыйтиева Н. Суу чөйрөсүндө никотинамиддин эрбий хлориди менен өз ара аракеттенишүүсүн 30°C да эригичтик ыкмасы менен изилдөө. Вестник КНУ им. Ж. Баласагына: Серия 5:Труды молодых ученых. Вып. 2. –Бишкек:КНУ, 2008. –С.80-83.