

# МАГНЕТИЗМ І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ

# ПРОБЛЕМА:

створення сполук або матеріалів, електропровідні властивості яких можуть різко змінюватися під дією зовнішнього впливу (зміни магнітного поля, зміни освітлення, адсорбції або десорбції субстратів)

Вирішення проблеми дозволить

- створювати перемикачі – нові транзистори для електроніки
- створювати сенсорні пристрої

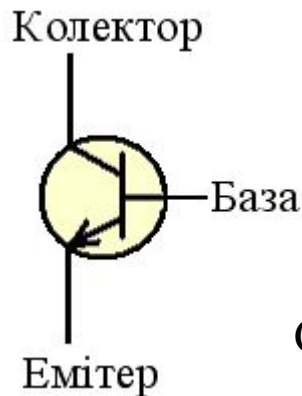


СХЕМА ТРАНЗИСТОРУ

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ

Метали

Напівпровідники

Розчини електролітів

Надпровідники

Провідні полімери  
(поліанілін, поліпірол тощо)



Органічні провідники



«Солі з переносом заряду»

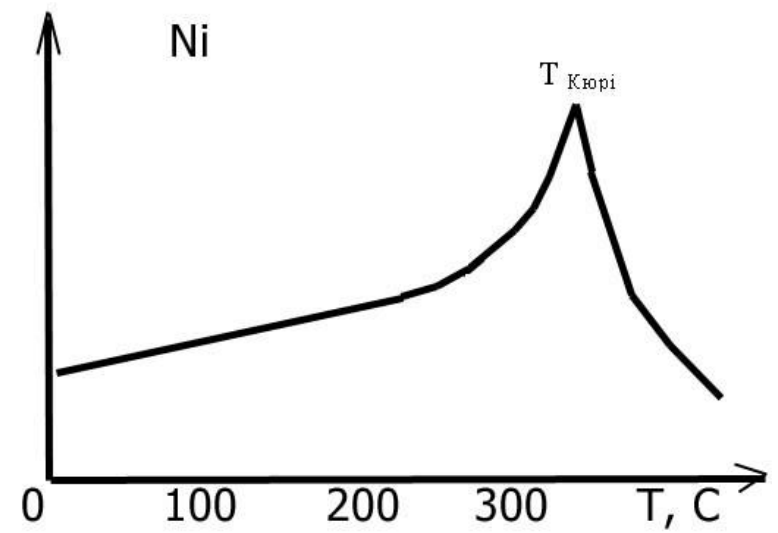
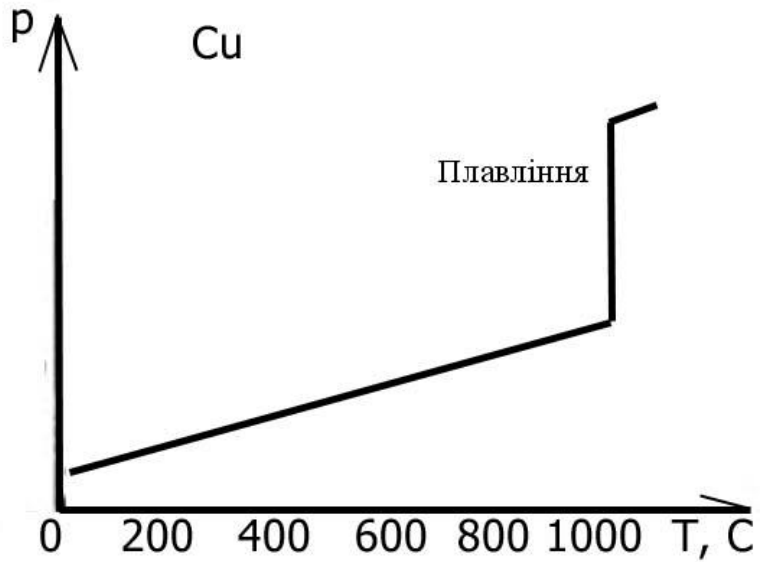
Провідні координаційні сполуки

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Електронна провідність, є «електронний газ» - електрони, спільні для усіх іонів металів в кристалі

Електропровідність при постійній температурі змінюється за законом Ома:  $I = U/R$

Електропровідність монотонно падає з ростом температури



# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Іонна провідність

Закон Ома часто виконується

Електропровідність росте з ростом температури (оскільки росте ступінь дисоціації електроліту)

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКІВ

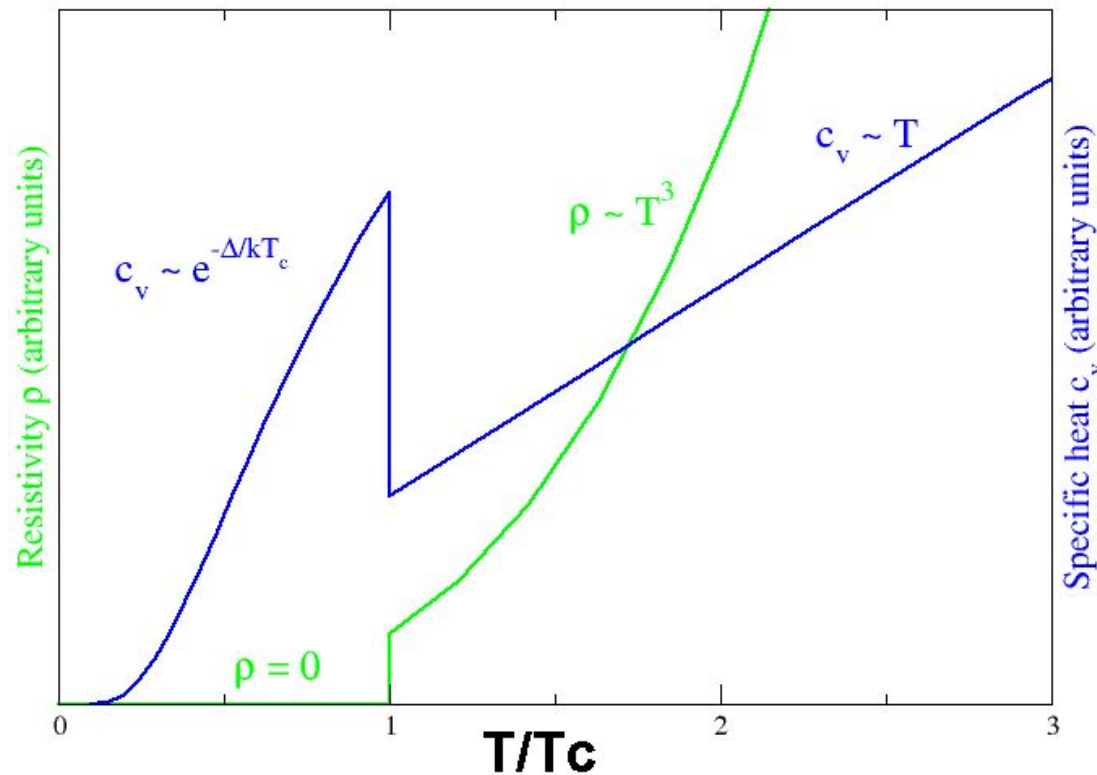
Електронна або «діркова» провідність (власна або «домішкова» провідність)

Електрони або «дірки» мігрують в кристалі, але не так легко, як електрони в металі

Електропровідність монотонно росте з ростом температури (рухливість електронів або дірок росте)

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДПРОВІДНИКІВ

При певній температурі (критична температура) електропровідність стає нескінченно високою



# МОЖЛИВОСТІ СТВОРЕННЯ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПРОВІДНИКІВ РІЗНИХ КЛАСІВ

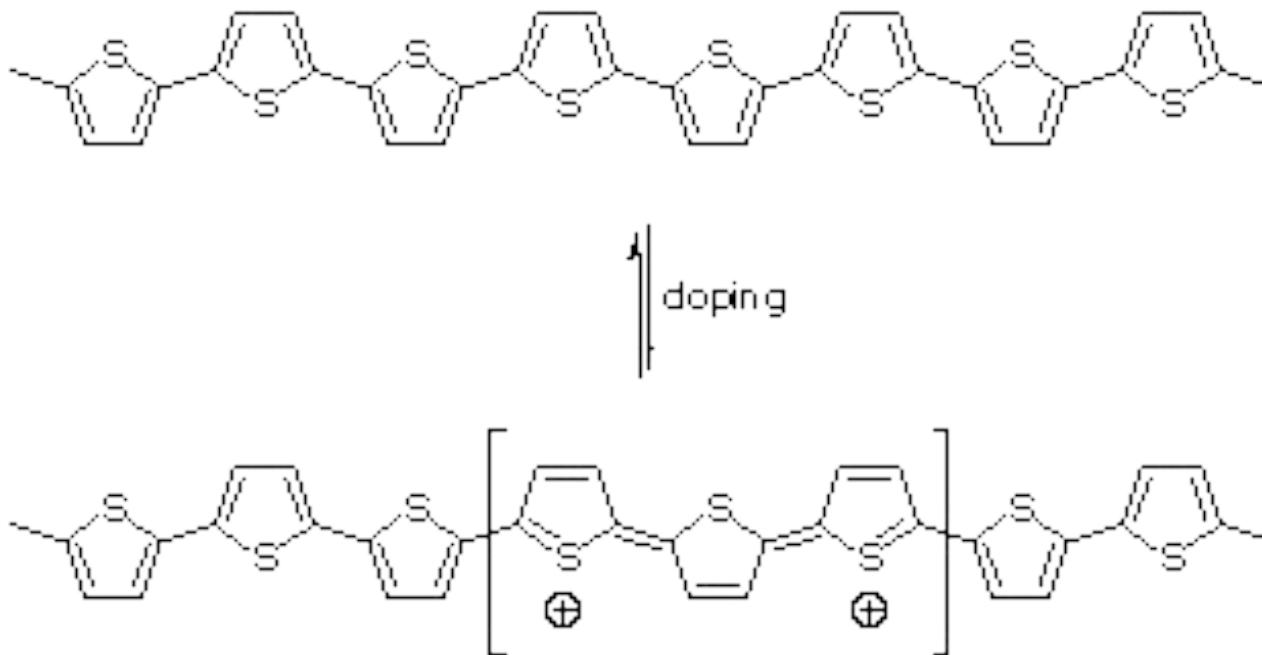
1. Зміна провідності пористого зразку в залежності від адсорбції або десорбції субстрату.

Умови виникнення ефекту: після адсорбції пори мають бути заповнені електролітом, тобто в порах має бути сіль, що дисоціює, або рухливі іони

2. Зміна провідності в залежності від генерування носіїв заряду в сполуці

2. Зміна провідності в залежності від зовнішнього магнітного поля або при фазовому магнітному переході

# ОРГАНІЧНІ ПРОВІДНИКИ – ПОЛІМЕРИ ПОЛІТІОФЕН





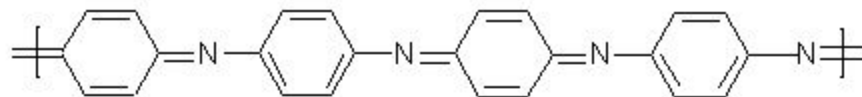
# ОРГАНІЧНІ ПРОВІДНИКИ – ПОЛІМЕРИ ПОЛІТІОФЕН

Провідність виникає завдяки видаленню частини електронів з системи спільних  $\pi$ -орбіталей ("р-допування") або додавання електронів до системи спільних  $\pi$ -орбіталей ("n-допування").

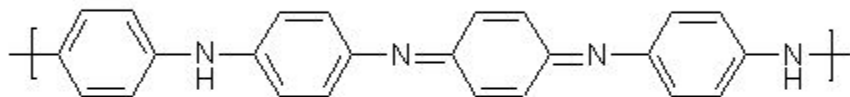
Провідність сягає  $10^3$  См/см  
(для Cu або Ag -  $6 \times 10^5$  См/см, Hg –  $10^4$  См/см).

Допування – часткове окиснення або відновлення полімеру з введенням до його складу катіонів або аніонів.

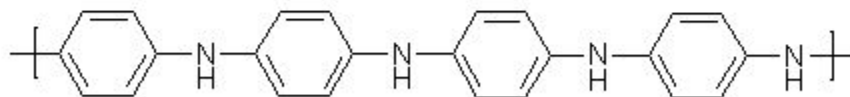
# ОРГАНІЧНІ ПРОВІДНИКИ – ПОЛІМЕРИ ПОЛІАНІЛІН



pernigraniline



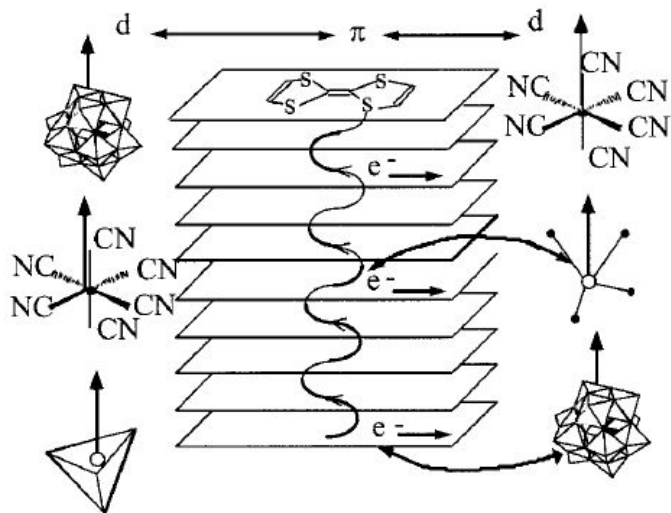
emeraldine



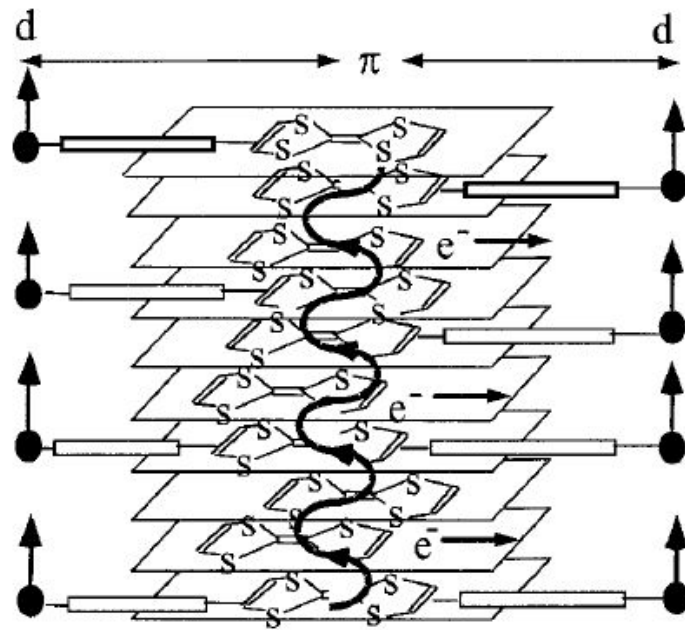
leucoemeraldine

# ОРГАНІЧНІ ПРОВІДНИКИ – СОЛІ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ

L. Ouahab, T. Enoкі *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 933-941



**Взаємодія “магнітної” і “провідної”  
компонент через простір**

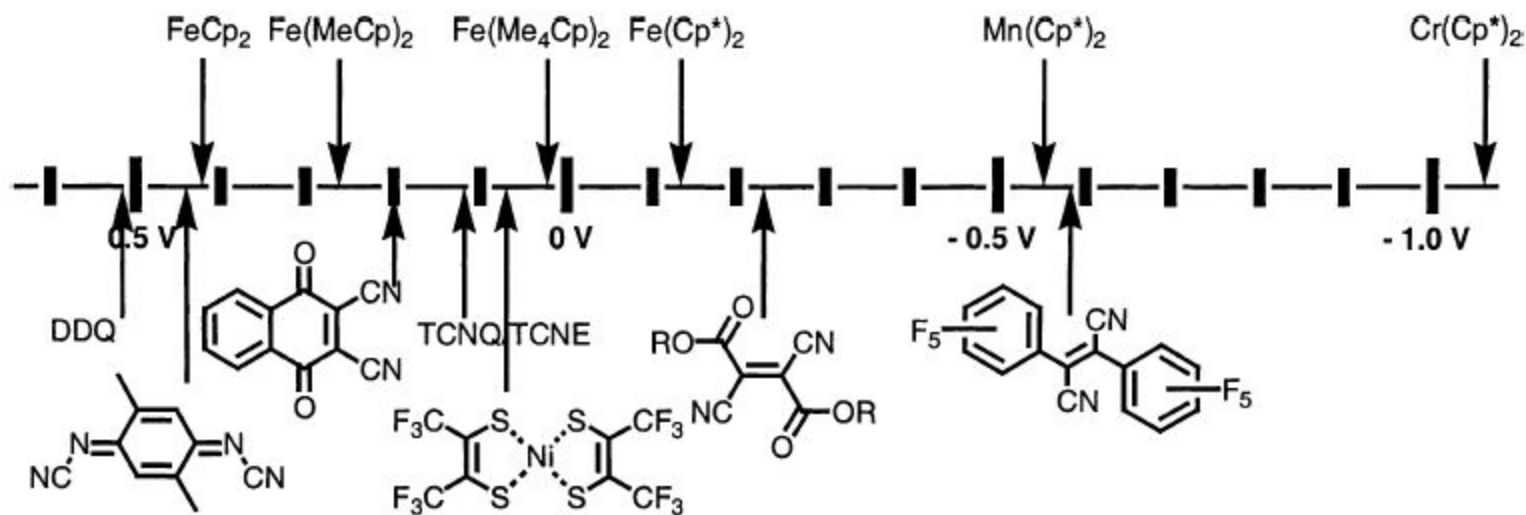
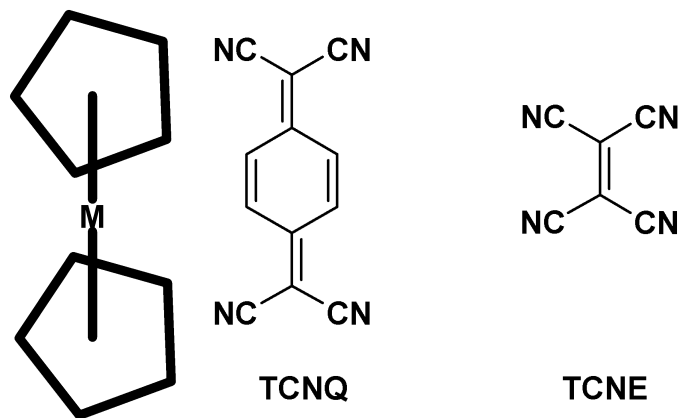
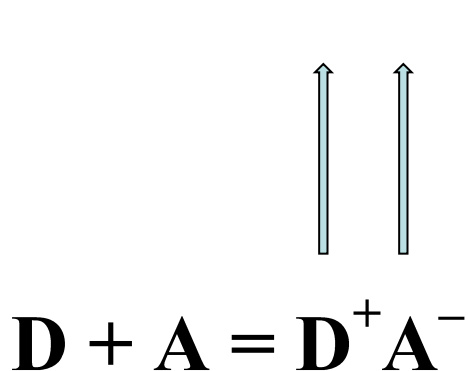


**Взаємодія “магнітної” і “провідної”  
компонент через місток**

# ФЕРРОМАГНІТНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ В «СОЛЯХ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ» "CHARGE-TRANSFER SALTS"

B. B. Kaul, M. A. Taylor, M. J. Whitton, G. T. Yee

*Synthetic Metals* 2001, 122, 471



# ФЕРРОМАГНІТНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ В «СОЛЯХ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ» "CHARGE-TRANSFER SALTS"

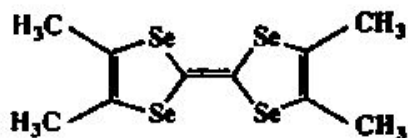
B. B. Kaul, B. C. Noll, G. T. Yee *J. Solid State Chem.* 2001, 159, 420

## Curie Temperatures for Known CT Magnets circa 1994

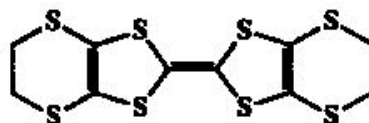
Compound	$T_c$	Compound	$T_c$
$[\text{Cr}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$	3.8	$[\text{Cr}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$	3.1
$[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$	4.8	$[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$	3.0
$[\text{Mn}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$	8.8	$[\text{Mn}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$	6.2

# ОРГАНІЧНІ НАДПРОВІДНИКИ

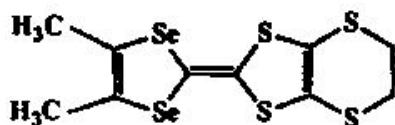
J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson,  
A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schirber  
Science, V. 252, 1501.



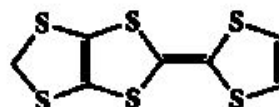
**TMTSF**



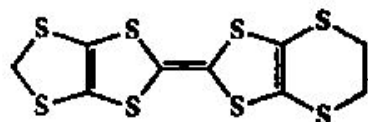
**BEDT-TTF or ET**



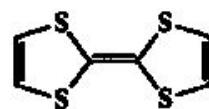
**DMET**



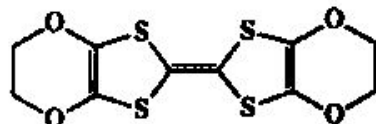
**MDT-TTF**



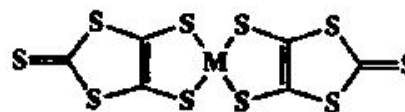
**MET**



**TTF**



**BEDO-TTF**

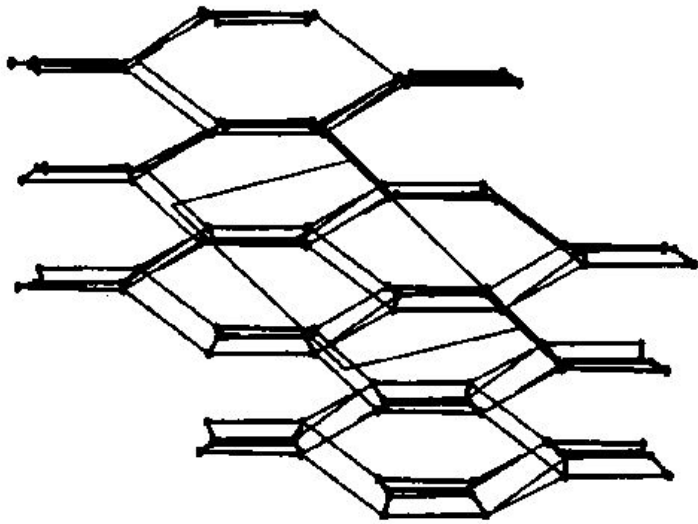


**[M(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>**  
**M = Ni, Pd**

# ОРГАНІЧНІ НАДПРОВІДНИКИ

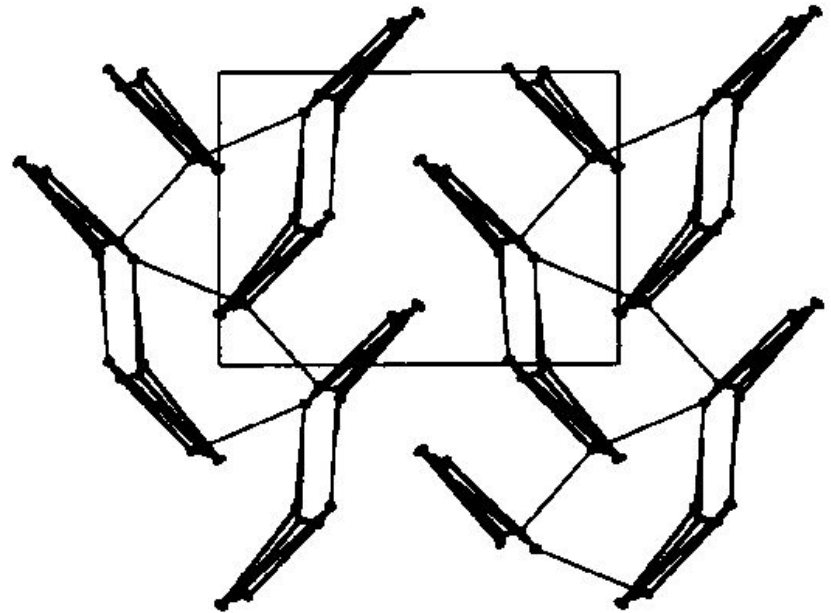
Compound	$T_c \dagger$ (K)		
		<i>TMTSF compounds</i>	
(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	0.9 (12 kbar)	(ET) <sub>2</sub> Hg <sub>1.41</sub> Br <sub>4</sub>	2.0
(TMTSF) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	1.1 (12 kbar)	α-(ET) <sub>2</sub> [(NH <sub>4</sub> )Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	1.15
(TMTSF) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	0.4 (11 kbar)	(ET) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.0 (16 kbar)
(TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub>	1.4 (12 kbar)	κ-(ET) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub>	10.4
(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	1.3 (9.5 kbar)	κ-(ET) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	5.0
(TMTSF) <sub>2</sub> FSO <sub>3</sub>	2.1 (6.5 kbar)	κ-(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br	11.6
(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	1.4	κ-(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl	12.8 (0.3 kbar)
		<i>ET compounds</i>	<i>DMET compounds</i>
(ET) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	2.0 (4.5 kbar)	(DMET) <sub>2</sub> Au(CN) <sub>2</sub>	0.8 (5 kbar)
β-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> †	1.4	(DMET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	0.47
β <sup>*</sup> -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> §	8.0 (0.5 kbar)	(DMET) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	0.59
γ-(ET) <sub>3</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>2.5</sub>	2.5	(DMET) <sub>2</sub> AuCl <sub>2</sub>	0.83
θ-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	3.6	(DMET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	0.55 (5 kbar)
κ-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	3.6	(DMET) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	1.0 (1.5 kbar)
α <sub>r</sub> -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	7–8	κ-(DMET) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	1.9
(α/β)-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	2.5–6.9		<i>Other compounds</i>
β-(ET) <sub>1.96</sub> (MET) <sub>0.04</sub> I <sub>3</sub>	4.6	κ-(MDT-TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	4.5
β-(ET) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	2.8	β <sub>m</sub> -(BEDO-TTF) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub>	1.06
β-(ET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	4.98	(TTF)[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.6 (7 kbar)
κ-(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>3–8</sub> Cl <sub>8</sub>	1.8 (12 kbar); 5.3 (29 kbar)	Me <sub>4</sub> N[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	5.0 (7 kbar)
κ-(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>2.89</sub> Br <sub>8</sub>	4.3; 6.7 (3.5 kbar)	α'-(TTF)[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6.42 (20.7 kbar)
		α-(TTF)[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.7 (21.75 kbar)

# ОРГАНІЧНІ НАДПРОВІДНИКИ



$\beta$ -(ET)<sub>2</sub>X network

$\beta$ -структура



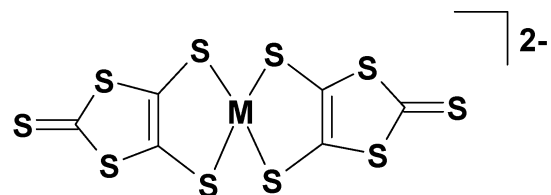
$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> network

$\kappa$ -структура



# ОРГАНІЧНІ НАДПРОВІДНИКИ НА ОСНОВІ $M(\text{Dmit})_2^{2-}$

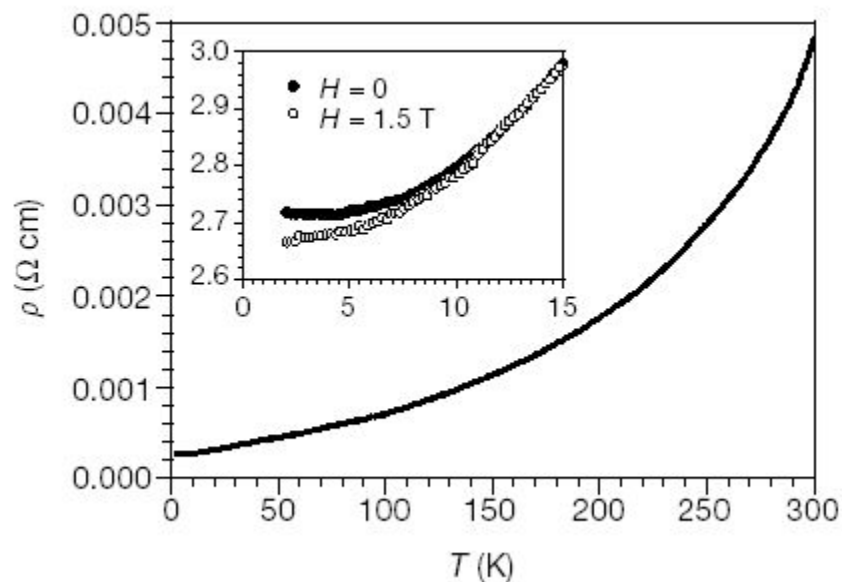
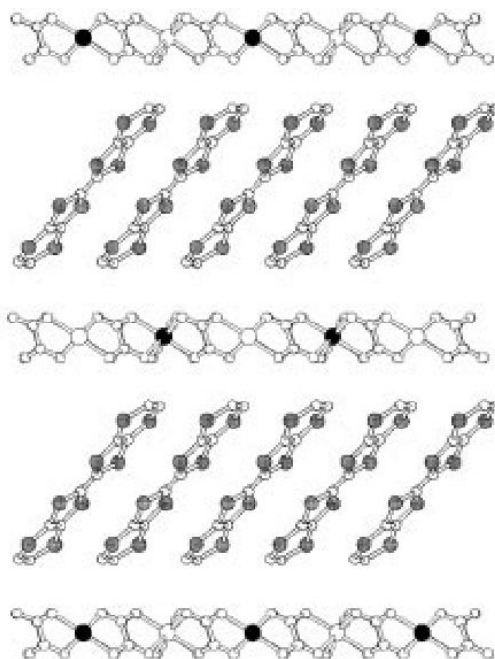
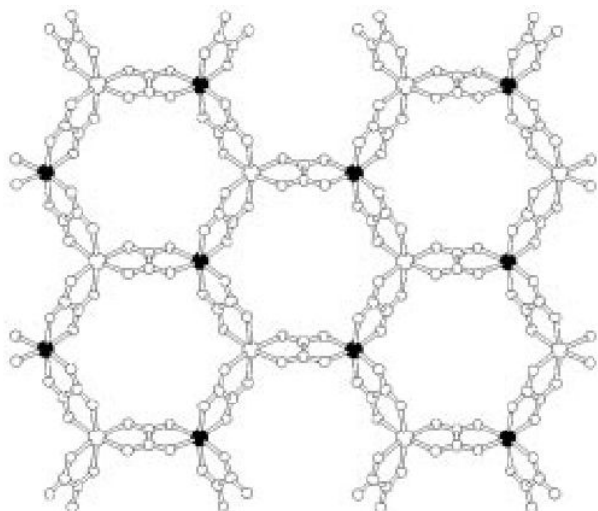
P. Cassoux *Coord. Chem. Rev.* 1999, 185–186, 213–232



Compound	Year	$T_c$ (K)	$P$ (kbar)
[TTF][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1986	1.62	7
[Me <sub>4</sub> N] <sub>0.5</sub> [Ni(dmit) <sub>2</sub> ]	1987	5	7
$\alpha'$ -[TTF][Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1989	5.93	24
$\alpha$ -[TTF][Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1990	1.7	22
$\beta$ -[Me <sub>4</sub> N] <sub>0.5</sub> [Pd(dmit) <sub>2</sub> ]	1991	6.2	6.5
[Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> N] <sub>0.5</sub> [Pd(dmit) <sub>2</sub> ]	1992	4	2.4
$\alpha$ -[EDT-TTF][Ni(dmit) <sub>2</sub> ]	1993	1.3	Ambient
$\beta'$ -[Et <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> P] <sub>0.5</sub> [Pd(dmit) <sub>2</sub> ]	1998	4	6.9

# Електропровідність [BEDT-TTF]<sub>3</sub>[MnCr(ox)<sub>3</sub>]

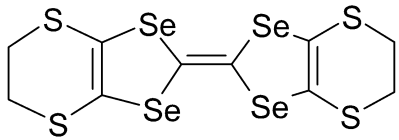
E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós,  
C. J. Gómez-García, V. Laukhin  
*Nature*, 2000, 408, 447.



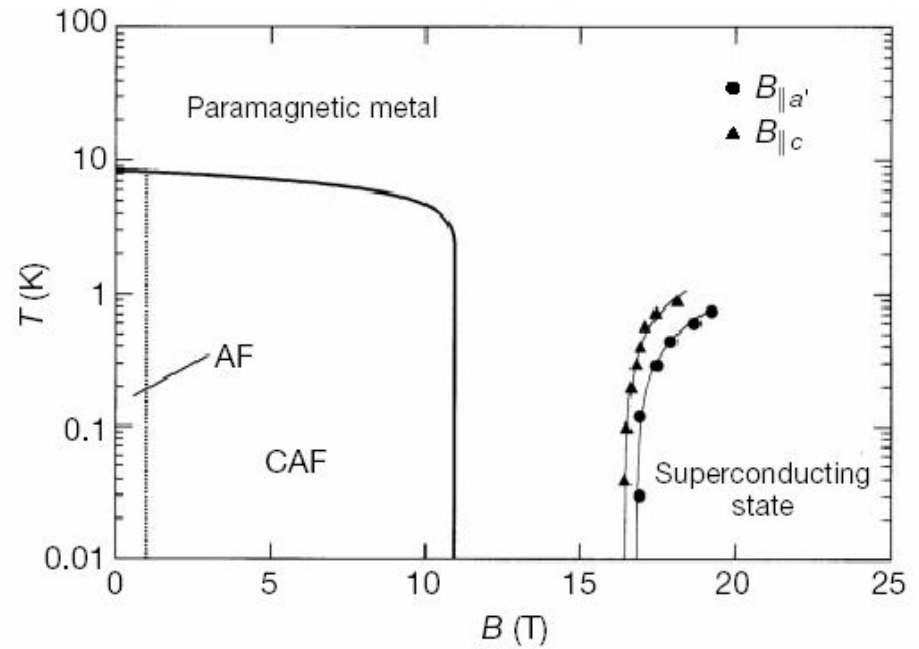
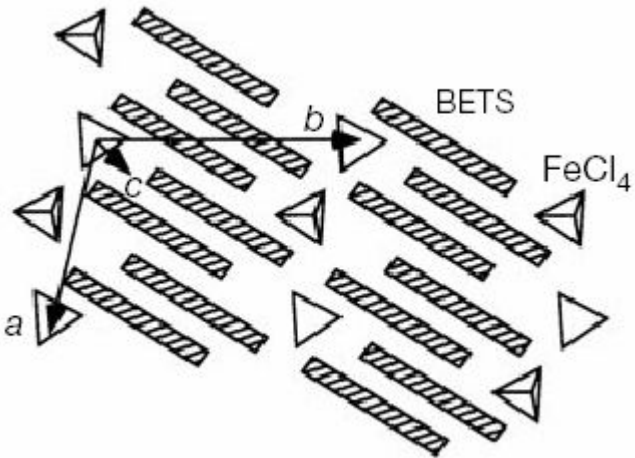
Залежність опору від температури.  
Вставка: залежність опору від поля при 2 К.  
Опір домножено на  $10^4$

# НАДПРОВІДНІСТЬ, ВИКЛИКАНА ЗМІНОЮ МАГНІТНОГО ПОЛЯ

S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi *Nature*, 2001, 410, 908

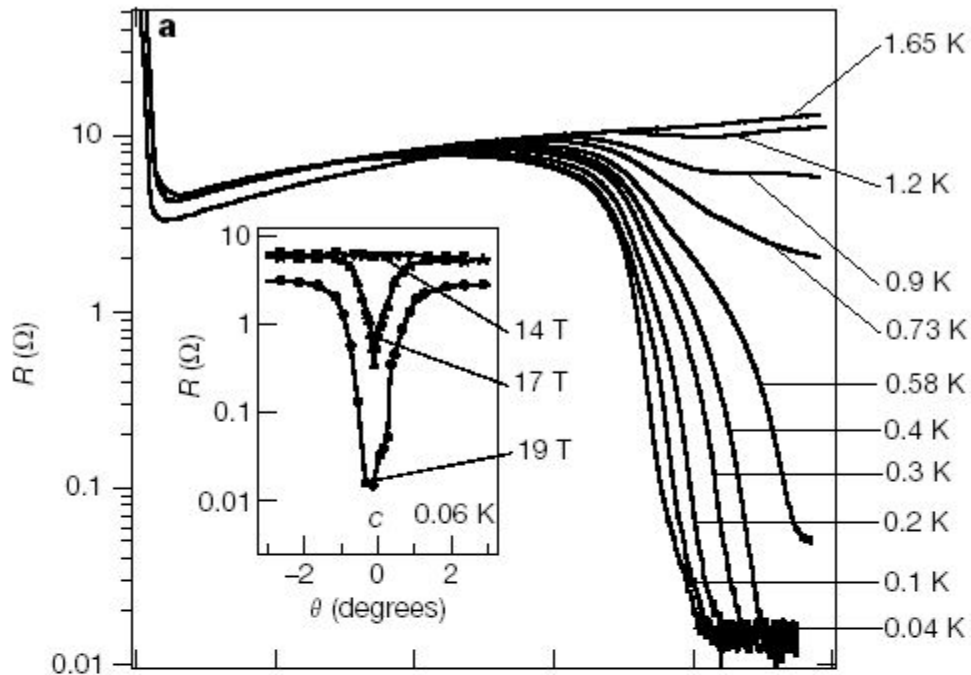


BETS



Фазова діаграма  $(\text{BETS})\text{FeCl}_4$  в залежності від температури і поля

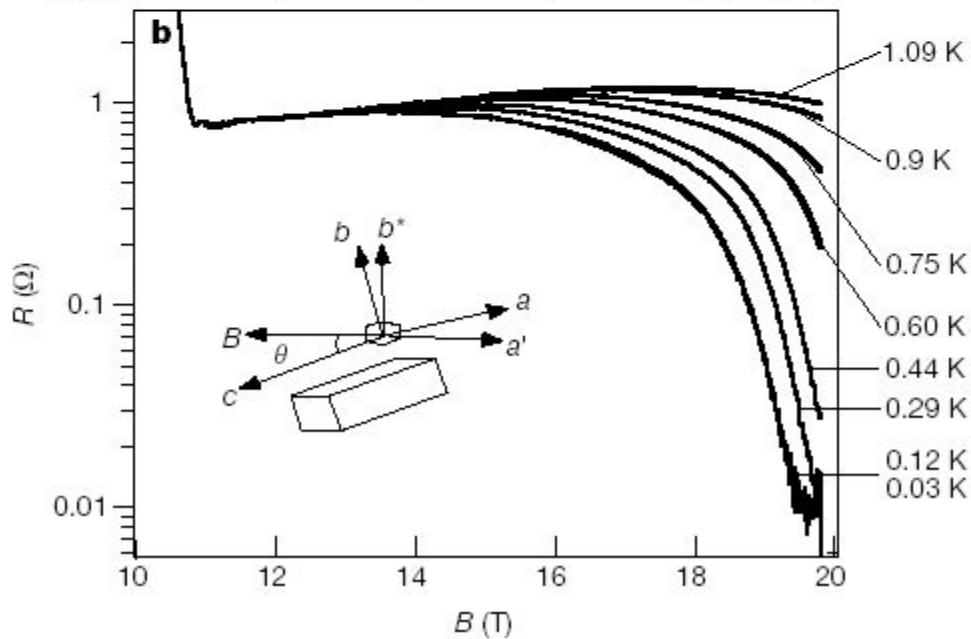
Схематична будова  $(\text{BETS})\text{FeCl}_4$



Опір між шарами (напрямок струму паралельний до вісі  $b^*$ ).

a) Магнітне поле паралельне вісі  $c$

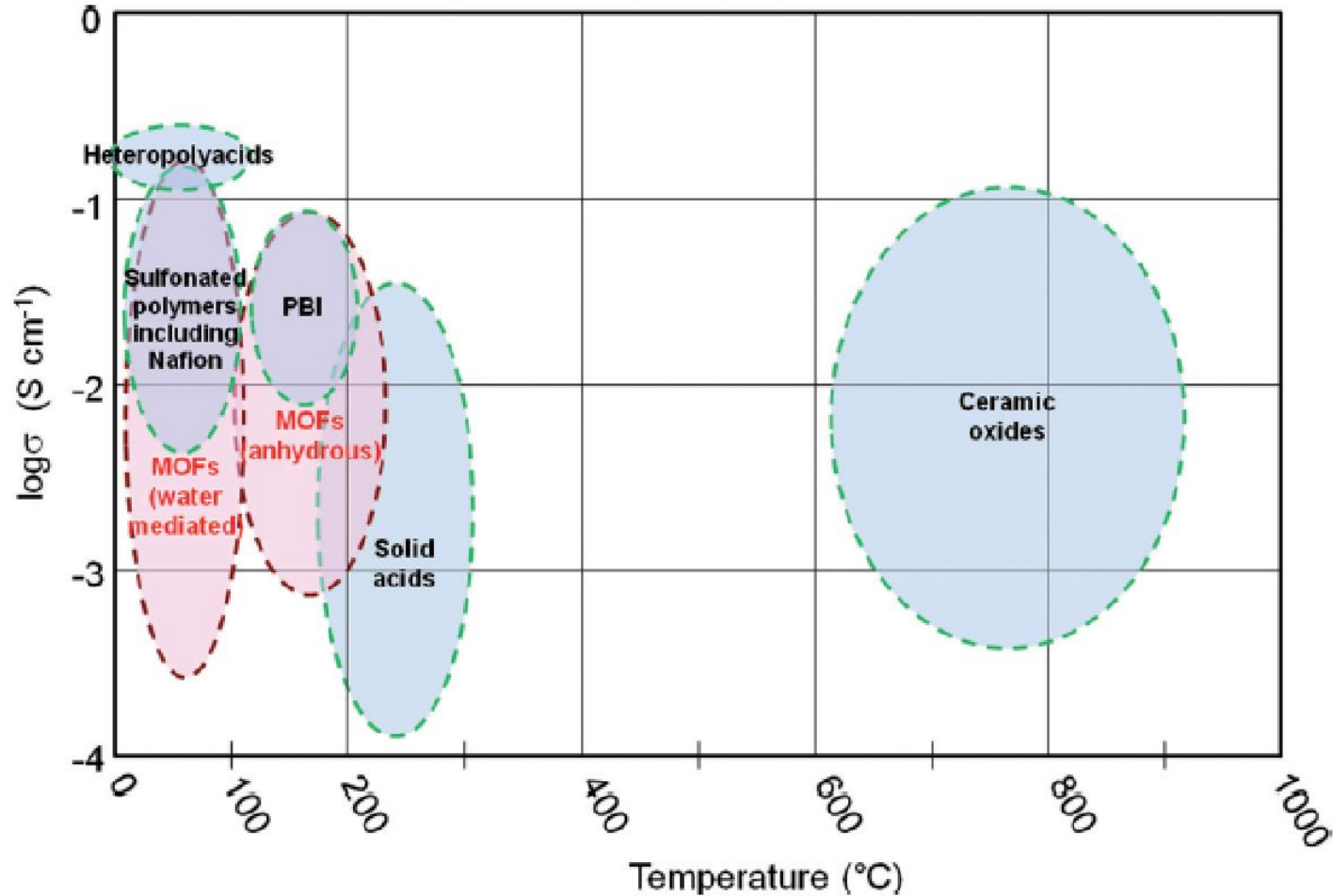
b) Магнітне поле паралельне вісі  $a'$



Різде зменшення опору при високих полях свідчить про перехід в напровідний стан

# Протонна провідність пористих координаційних полімерів

M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2688 – 2700



Дегідратація ПКП є шляхом регулювання їх провідності