

ORGANSKI POLUPROVODNICI

ORGANSKI POLUPROVODNICI

- Organski poluprovodnici - odnosi se na organske materijale koji ispoljavaju poluprovodničke osobine.
 - Poluprovodnost se u ovim materijalima javlja u samim molekulima, u kratkim lancima molekula i kod dugih polimernih lanaca molekula u zavisnosti od materijala.
 - Ideja o korišćenju organskih materijala kao aktivnih elemenata za elektronske uređaje javila se samo nekoliko godina nakon sto su napravljeni prvi klasični elektronski uređaji, ali malo toga je realizovano, prvenstveno zbog uspeha i nadmoći elektronske industrije bazirane na silicijumu.
-

-
- ❑ Organski poluprovodnici, otkriveni krajem 40-ih godina dvadestog veka su dugo bili predmet bazicnih naučnih istraživanja, bez nekih praktičnih primena.
 - ❑ Krajem 60-ih godina organski poluprovodnici su nasli prvu praktičnu primenu u fotoprovodnim komponentama koje se koriste u mašinama za kopiranje i laserskim štampacima.
 - ❑ Danas je to industrija sa vrednošću proizvoda od nekoliko milijardi dolara godišnje.
 - ❑ Krajem 80-ih godina je otkriveno da je moguće proizvesti elektroluminiscentne diode koristeći tanke fimeve različitih organskih materijala.
 - ❑ To je danas tehnologija koja pokazuje povećan rast svake godine i obećava da bude ozbiljna konkurencija tehnologiji ekrana baziranim na tečnim kristalima.

-
- Istraživanje organskih poluprovodnika intenzivirano je devedesetih godina prošlog veka iz dva razloga.
 - Prvo, eksperimenti su pokazali da je moguće napraviti organske svetleće diode (OLED) i tranzistore na bazi tankih filmova (TFT).
 - Drugo, u isto vreme javili su se zahtevi za jeftinim poluprovodničkim uređajima, zbog većeg korišćenja postojećih elektronskih uređaja i potrebe za novim fotonaponskim ćelijama i energetski efikasnim svetlećim komponentama.
-

Istorijski pregled

- Henry Letheby je 1892. godine stvorio delimično provodljiv materijal anodnom oksidacijom anilina u sumpornoj kiselini. Dobijeni materijal je verovatno bio polianilin.
- John McGiness je 1973. proizveo prvi uređaj koji je sadržao organski poluprovodnik. Melaninski (poliacetilenski) bistabilni prekidač je trenutno trajni član muzejske postavke Smithsonian instituta.



Bistabilni prekidač iz 1973.

-
- Shirakawa je 1977. izneo teoriju o visokoj provodljivosti kod oksidovanog i jodom dopiranog poliacetilena.
 - Dobio je nobelovu nagradu za hemiju 2000. godine za delo "Istraživanje i razvoj provodnih polimera". Slično ovome, visoko-provodni polipirol je ponovo pronađen 1979. godine.
 - Organiski poluprovodnici se danas koriste kao aktivni elementi u optoelektronskim uređajima kao što su organski LED, organske solarne ćelije, organski FET, elektrohemijski tranzistori i od nedavno u biosenzičkim aplikacijama.
 - Organiski poluprovodnici imaju mnogo prednosti, kao što su laka izrada, mehanička fleksibilnost i najvažnije niska cena.
-

Prednosti i slabosti

- ❑ Dok obrada silicijuma traži temperature iznad 1000 °C i uslove čistog prostora, za elektroniku iz umetne mase je potrebna samo sobna temperatura.
 - ❑ Postupci izrade nisu štetni za okolinu i štedljivi su kada su u pitanju materijali.
 - ❑ Nasuprot sa trenutno korišćenom tehnikom koja traži više rada i više troškove, organski poluprovodnici omogućavaju jeftinu masovnu proizvodnju. Osnovni materijali su na raspolaganju praktično u neograničenom opsegu.
 - ❑ Sa lakoćom se prilagode površinama odnosno podlogama te štede prostor, a praktično su nesalomljivi.
 - ❑ Moguć je nanos sloja inkjet štampačom sa elektronskom tintom ili putem klasičnih postupaka štampanja.
-

-
- ❑ Sa štampanjem se mogu izraditi tranzistori, svetlosne diode, solarne ćelije, senzori, baterije i prvi ekrani.
 - ❑ Moguća je i jedva vidljiva ugradnja elektronskih prekidača u tkaninu i tapete.
 - ❑ Za sada predstavlja slabost slaba električna provodnost koja trenutno ograničava područja upotrebe.
 - ❑ Istraživanja i razvoj novih kombinacija polimera za poboljšanje provodnosti oduzimaju puno vremena i novca.
 - ❑ Uz to nedostaju i precizna saznanja o dugotrajnoj upotrebi.
-

Materijali za organske poluprovodnike

- Postoje dve klase materijala od kojih se mogu praviti organski poluprovodnici: polimerni i na bazi malih molekula.
 - U organske poluprovodnike na bazi malih molekula, koji mogu biti i amorfni i kristalni, spadaju takozvani aromatični ugljovodonici kao što su naftalen, antracen, tetracen, pentacen, rubren, i njihovi derivati.
 - U polimerne spadaju polivinil, poliacetilen i drugi.
 - Kristalni materijali imaju veću pokretljivost nosilaca od polimernih.
-

-
- Maksimalna pokretljivost nosilaca (šupljina konkretno) je eksperimentalno utvrđena u rubrenu i iznosi $40\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$, što je ipak manje od pokretnjivosti nosilaca u silicijumu.
 - Pentacen je materijal kome se poklanja najveća pažnja zbog malog energetskeg procepa (0.874eV), što ga čini dobrim kandidatom za primenu u elektronskim uređajima.
 - Ovi materijali su u realnosti polikristali, što znači da u njima postoji veliki broj kontaktnih površina između monokristala različite kristalne rešetke.
 - Poznato je da upravo te kontaktne površine ograničavaju transportne osobine materijala ali nije poznato kako.
-

Obrada

- ❑ Postoji značajna razlika između procesa obrade organskih poluprovodnika na bazi malih molekula i polimernih poluprovodnika.
 - ❑ Tanki filmovi rastvorljivih konjugovanih polimera se mogu obraditi procesnim metodama u rastvoru.
 - ❑ Sa druge strane, mali molekuli su nerastvorljivi i zahtevaju depoziciju vakuumskom sublimacijom.
 - ❑ Oba pristupa donose amorfne ili polikristalne filmove sa varijabilnim stepenom neuređenosti.
-

-
- “Vlažne” tehnike oblaganja zahtevaju da polimeri budu rastvoreni u lako isparljivom rastvoru, filtrirani i deponovani na supstrat.
 - Uobičajeni primeri tehnike oblaganje bazirane na rastvoru uključuju livenje, spin-oblaganje, inkjet štampanje i ekransko štampanje.
 - Spin-oblaganje je široko korišćena tehnika za proizvodnju tankih filmova male površine. Može da rezultuje velikim gubitkom materijala.
-

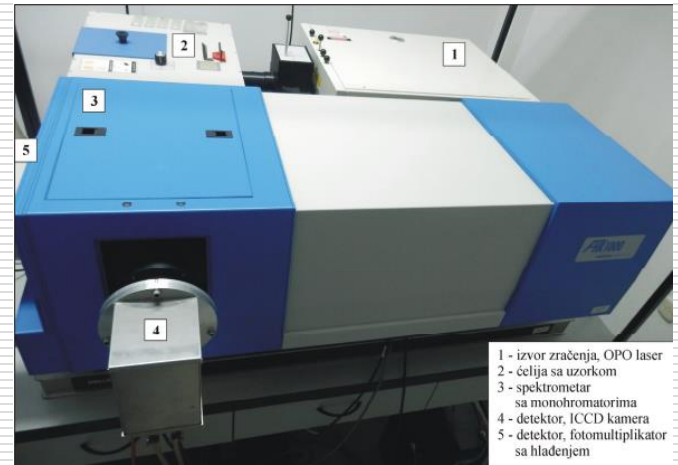
-
- ❑ Vlažne tehnike oblaganja mogu biti primenjene i na male molekule ali u manjem obimu zavisno od rastvorljivosti materijala.
 - ❑ Termalna depozicija bazirana na vakumu kod malih molekula zahteva isparavanje molekula od strane vrelog izvora.
 - ❑ Molekuli se tada transportuju kroz vakuum na supstrat.
 - ❑ Kondenzacija ovih molekula na površinu supstrata rezultira formiranje tankog filma.
-

Karakterizacija

- Organski poluprovodnici se razlikuju od svojih neorganskih "rivala" na mnogo načina.
- Ove razlike uključuju optičke, elektronske, hemijske i strukturalne osobine.
- Da bi se dizajnirali i modelovali organski poluprovodnici, optička svojstva kao što su apsorpcija i fotoluminescencija moraju biti okarakterisane.
- Optička karakterizacija ove klase materijala može biti urađena korišćenjem UV-apsorpcionog spektrofotometra i fotoluminescentnog spektrometra.



JASCO



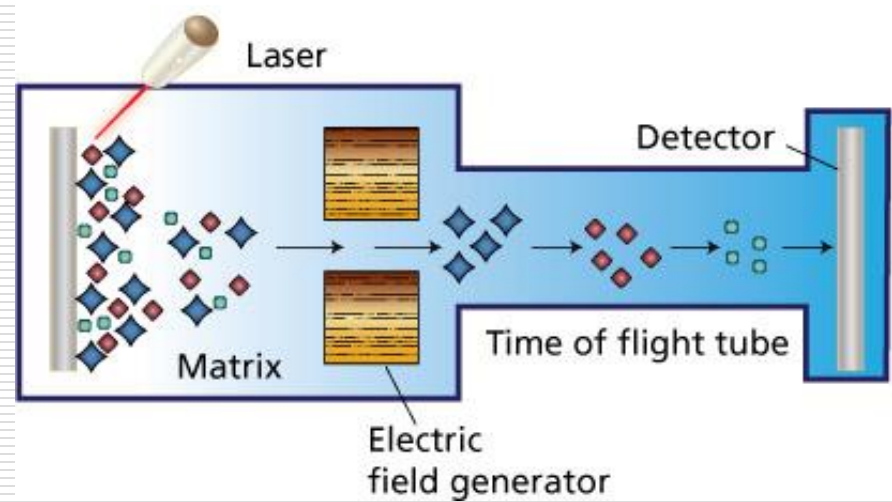
- 1 - izvor zračenja, OPO laser
- 2 - ćelija sa uzorkom
- 3 - spektrometar sa monohromatorima
- 4 - detektor, ICCD kamera
- 5 - detektor, fotomultiplikator sa hlađenjem

V-700 UV/VIS/NIR SPECTROPHOTOMETERS

-
- Izgled i morfologija poluprovodničkog filma mogu biti ispitivani AFM – atomic force mikroskopijom i elektronsko skenirajućom mikroskopijom (SEM)
 - Elektronska svojstva kao što su jonizacioni potencijal mogu biti okarakterisani ispitivanjem strukture elektronskih nivoa ultravioletnom fotoelektronskom spektroskopijom (UPS – ultraviolet photoelectron spectroscopy).
 - Osobine transporta nosilaca naelektrisanja organskih poluprovodnika se ispituju raznim tehnikama.
 - Na primer, vreme leta (TOF – time of flight) i tehnika prostornog naelektrisanja ograničenom strujom se koriste da okarakterišu provodljivost bulk-a kod organskih filmova.



AFM – atomic force mikroskop



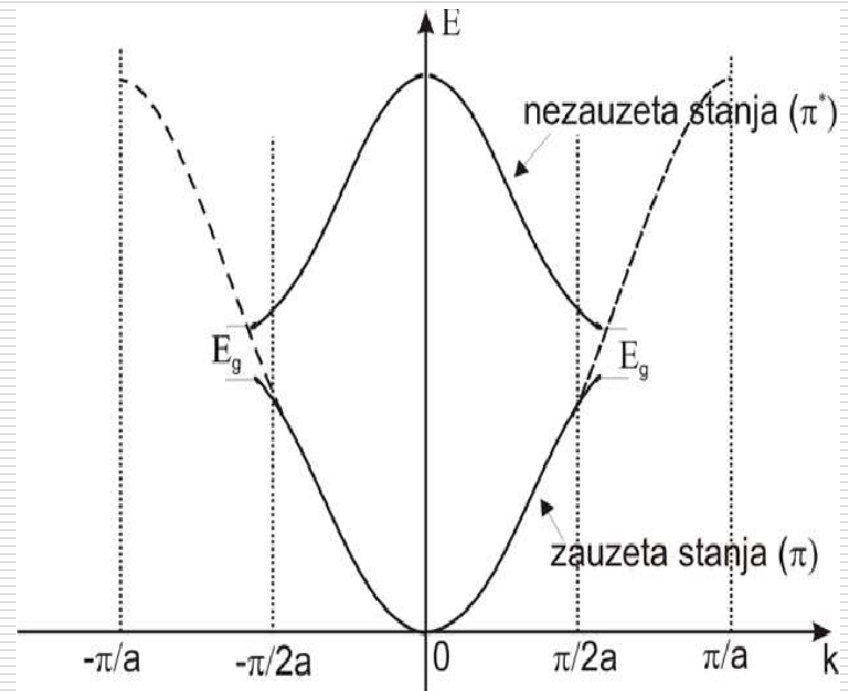
TOF – time of flight



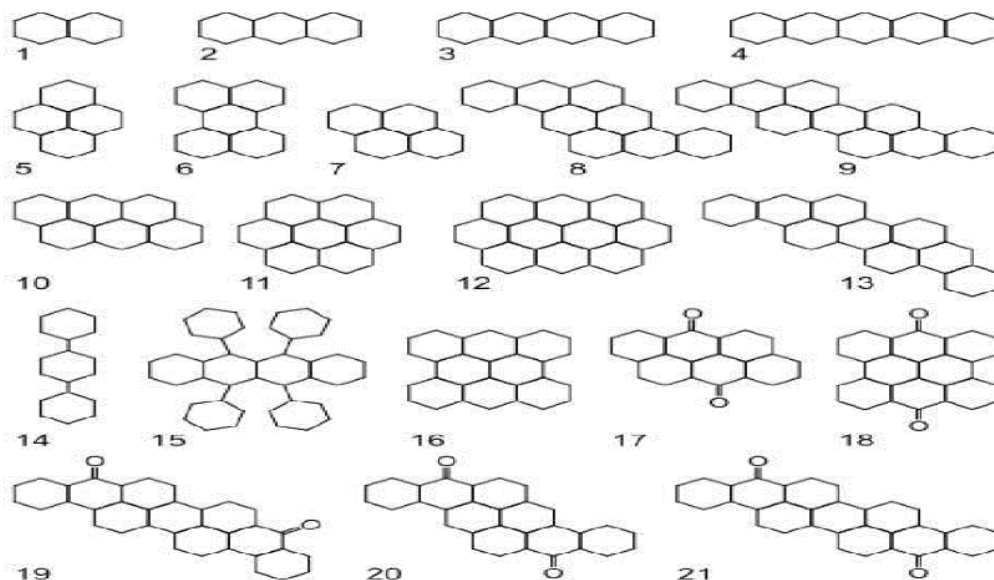
-
- Karakterizacijska tehnika organskih FET-ova je ispitivanje površinskih osobina poluprovodničkih filmova i dozvoljava ispitivanje pokretljivost nosilaca naboja, napon praga tranzistora i drugih FET parametara.
 - Razvoj OFET-ova može direktno da doprinese stvaranju novih uređaja kao što su fleksibilna kola, RFID sa mogućnošću štampanja i aktivne pozadinske matrice za displeje.
 - Hemijska kompozicija i struktura organskih poluprovodnika može biti ispitana infracrvenom spektroskopijom, spektroskopijom mase sekundarnog jona (SIMS) i fotoelektronskom spektroskopijom rentgenskim zracima (XPS – X-ray).
-

KRISTALNI ORGANSKI POLUPROVODNICI

- Za osobine organskih poluprovodnika odgovorna je π zona, koja je podjeljena na dve zone - popunjenu π (valentnu) i nepopunjenu π^* (provodnu) zonu.
- Između ove dve zone nastaje energijski procep, kao što je prikazano na slici.
- Najviše popunjeno mesto u valentnoj zoni i najniže prazno mesto u provodnoj zoni se označavaju sa HOMO i LUMO, respektivno.

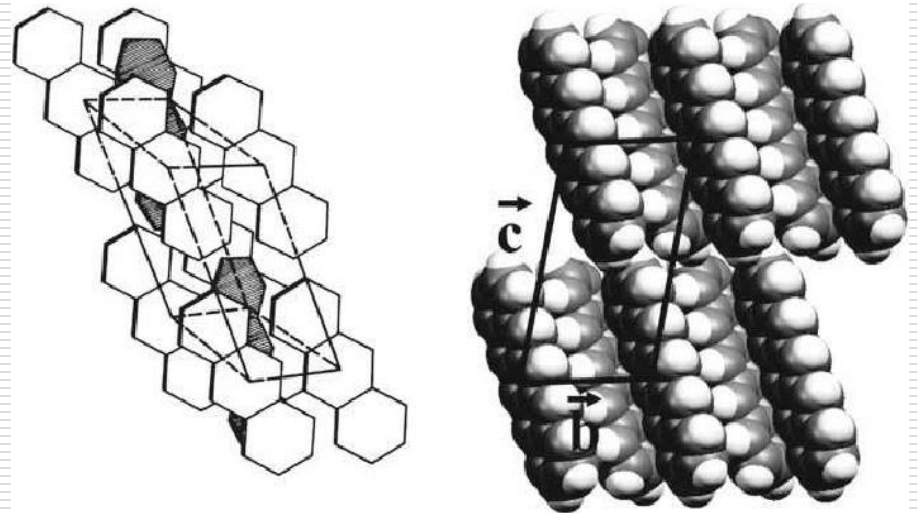


- Molekuli nekih kristalnih organskih poluprovodnika prikazani su na slici.
- Njihova osnovna jedinica je benzenov prsten.



- *Kristalni organski poluprovodnici: 1 naftalen, 2 antracen, 3 tetracen, 4 pentacen, 5 piren, 6 perilen, 7 krislen, 8 pirantren, 9 izoviolantren, 10 antraten, 11 koronen, 12 ovalin, 13 violantren, 14 p-terfenil, 15 rubren, 16 m-dinaftantren, 17 antatron, 18 m-dinaftantron, 19 violantron, 20 pirantron, 21 izoviolantron*

- Jedinična ćelija kristalnih organskih poluprovodnika je uglavnom monoklinična i triklinična.
- Primer monokliničnog materijala je antracen (na slici levo), a primer trikliničnog materijala je pentacen (desno na slici).



Jedinična ćelija kristalne rešetke antracena(levo) i pentacena(desno)

Parametri jedinične ćelije kristalne rešetke naftlena

Materijal	Naftalen
temperatura topljenja (°C)	80
tip ćelije	monoklinička
a (nm)	0.824
b (nm)	0.600
c (nm)	0.866
α°	90
β°	122.9
γ°	90

-
- Organski poluprovodnici doživeli su najveću komercijalizaciju u organskim svetlećim diodama u televizorima.
 - OLED televizori ne zahtevaju pozadinsko osvetljenje pa su značajno tanji od LCD ili LED televizora.
 - Ukupna vrednost OLED ekrana na trzistu 2015. godine je projektovana na 4 440 miliona dolara.
 - Sto se tice primene u tranzistorima, najdalje su otišli tranzistori sa efektom polja na bazi rubrena, ostvarivši pokretljivost od $40 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$.
-

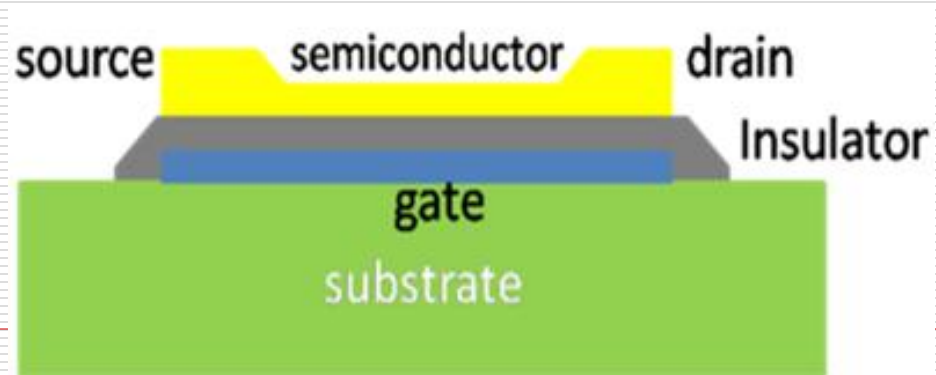
-
- Razvoj solarnih celija na bazi organskih poluprovodnika traje poslednjih 10-tak godina.
 - Za razliku od drugih tehnika, ove solarne celije stalno ostvaruju sve vecu efikasnost.
 - Poslednji rekord postavila je nemačka kompanija Heliatek. On iznosi 10.7% i to upravo za organske poluprovodnike na bazi malih molekula.
-

Stanje tehnike

- ❑ Tehnologija je već zrela za upotrebu organskih svetlosnih dioda (OLED) koji se kao fleksibilne ekranske folije već nekoliko godina nalaze u nekim mobilnim uređajima te se na tom području efikasno koriste.
 - ❑ Sa njom je moguće izraditi tanke svetlosne površine u različitim bojama. Svetlosne diode (OLED) mogu biti u isključenom stanju i prozirne.
 - ❑ Elektronski sastavni delovi se na tanko nanose na različite noseće materijale.
 - ❑ Prvi prototipovi tankih svetlosnih folija su u poslednje vreme prisutni na inovacijskim sajmovima
-

-
- Na području organske fotovoltike (OPV) se obrađuju takozvane „tankoslojne solarne ćelije“.
 - Zbog niskog stepena delovanja, oko 8%, za očekivati je još veći potencijal: prozirne folije sa solarnim ćelijama na mobilnim uređajima, prenosnim računarima i drugim prenosnim uređajima kojima bi se na taj način trajanje baterije značajno povećalo.
 - Pored za tržište spremnih čipova RFID kao i nalepnica za cene, jedna grupa istraživača je već izradila mikroprocesore iz polimeričkih folija.
 - Istraživačke laboratorije su napravile prvi organski laser za optičku tehniku merenja i za baterije.
-

-
- Postoje i organski tranzistori
 - na slici je prikazana najčešća arhitektura organskog tranzistora tankog filma sa elektrodama sorsa i drejna deponovanih direktno na poluprovodnički sloj.
 - Funkcije ovog tranzistora slične su funkciji tipičnog ne organskog MOSFET-a

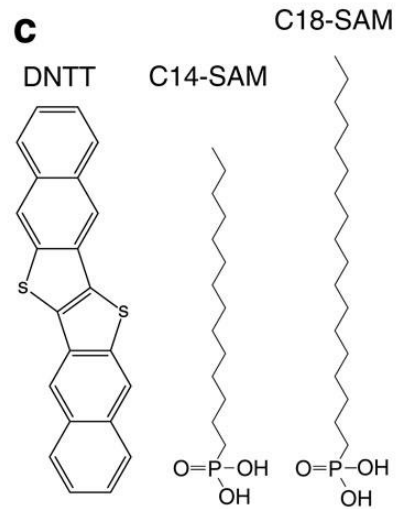
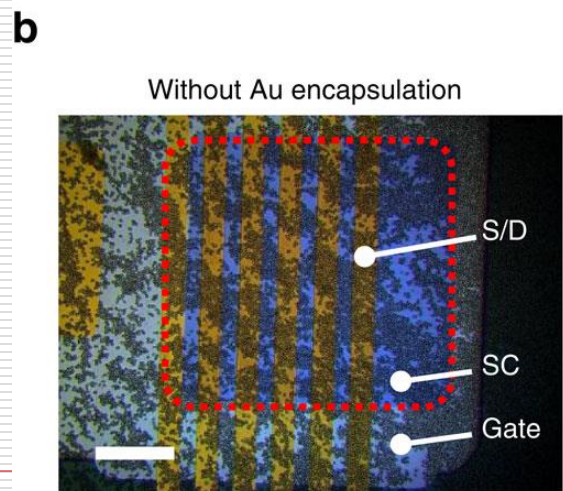
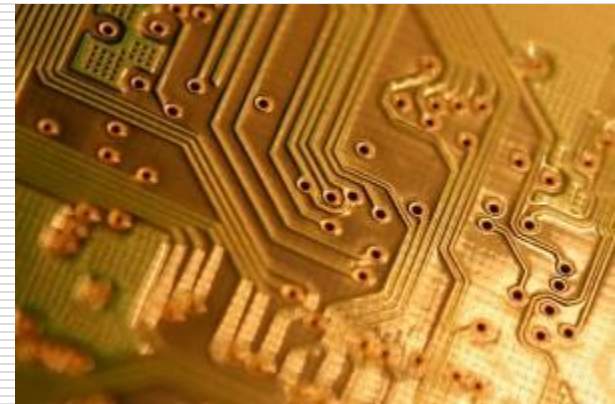
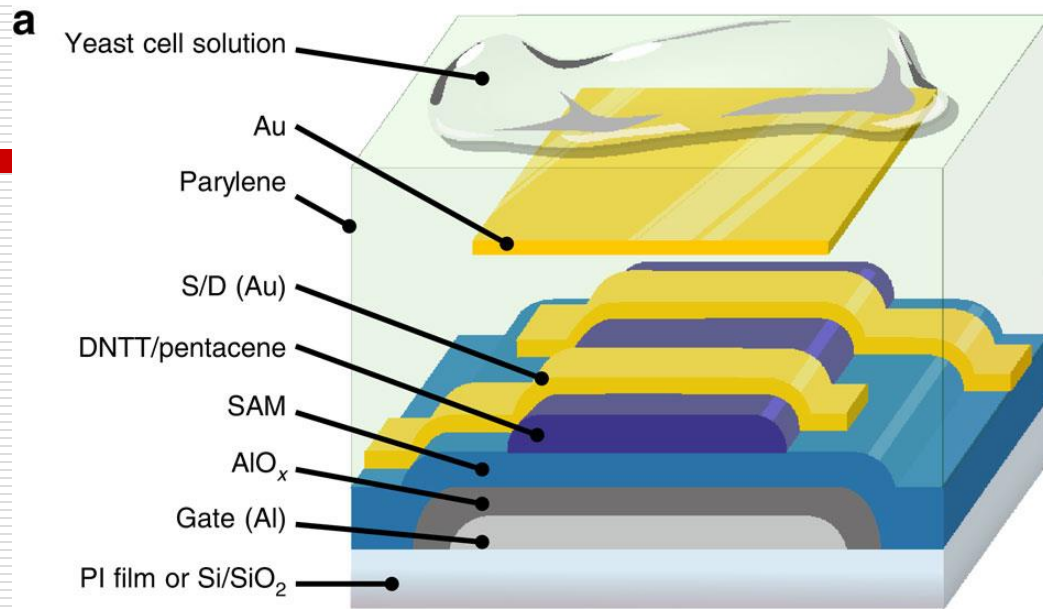


Budućnost

- Možemo predstaviti svetleće tapete kao osvetljenje prostora ili kao varijantu sa ugrađenim televizijskim uređajem.
 - Prozori iz prozirnih solarnih ćelija snabdevaju kuću energijom.
 - Ekрани i prenosni uređaji se mogu odštampati i smotati u rolnu.
-

Istraživanja

- ❑ Istraživački tim sa Standforda i Harvarda je razvio novu vrstu organskih poluprovodnika, najbržu do sada.
 - ❑ Razvoj ovog materijala je bio vremenski varijabilan proces jer se sastojao od raznih pokušaja i grešaka principa u velikoj meri.
 - ❑ Tokom razvoja, postojala je varijacija materijala te su svi morali proći testiranje kako bi se utvrdile njihove karakteristike.
 - ❑ "Sintetiziranje nekih od sastojaka bi trajalo godinama.
 - ❑ Tim je koristio materijal poznat kao DNTT kao početnu tačku u razvoju jer poseduje veoma dobre poluprovodničke karakteristike
-



-
- Tokom procesa, niz elektrohemijskih procesa je izvršen na početnom materijalu sa ciljem poboljšanja karakteristika.
 - Cela poenta poluprovodničkih materijala jeste kretanje naelektrisanja iz jednog mesta u drugo i to što je brže moguće.
 - Kvalitet poluprovodničkog materijala se kvalifikuje prema kriterijima koliko je naelektrisanju jednostavno da se "prebaci" na materijal i koliko se brzo može prebacivati i propagirati sa jednog molekula na drugi u samom materijalu
 - Novodobijeni materijal je 30 puta brži od materijala koji se danas koristi u LCD displejima.
-

-
- ❑ Istraživači Nacionalnog Instituta za standarde i tehnologiju i Nacionalnog Univerziteta u Seulu razvili su novu klasu poluprovodnika baziranih na polimerima koja omogućava bolju kontrolu lokacije i poravnanja komponenata prilikom njihovog utiskivanja na pločicu.
 - ❑ Rezultati, koji pokazuju kako gornji i donji sloj mogu jednostavno zameniti mesta, će omogućiti dizajn praktičnih, visoko produktivnih tehnika za proizvodnju velikog broja integrisanih, fleksibilnih, elektronskih displeja i drugih uređaja.
 - ❑ Međutim, još uvek ima određenih problema. Mali organski molekuli, koji su razvijeni po parametrima izvedenim na osnovu uzorka iz poluprovodnika sačinjenog od amorfno silicijuma, se veoma teško održavaju u stabilnom stanju uniformnog filma, koji je osnov za proizvodnju.

-
- Veći molekuli polimerskog poluprovodnika, sa druge strane, stvaraju savršeno tanak film, ali imaju veoma ograničenu provodljivost.
 - Proizvod koji su 2005. godine patentirali Britanski naučnici, predstavlja interesantan kompromis: mali molekuli poluprovodnika su pomešani sa polimerom.
 - Ovaj princip se isprva pokazao iznenađujuće dobro; ali su kasniji testovi pokazali da uređaj, u ovom slučaju FET, načinjen od ovakve mešavine, radi dobro u tzv. „top-gated“ strukturi.
 - Kritični aktivni deo filma je na vrhu, a upravljački deo uređaja mora biti površ tog sloja. Ovako nešto je veoma teško izvesti, gotovo nemoguće, bez uništenja krhkog i osetljivog filma
-

-
- Korejski naučnici su koristeći tehniku hvatanja neutronske slike u nanometarskoj rezoluciji, posmatrali kako se distribucija malih organskih poluprovodljivih molekula ugrađenih u polimerski film, debljine manje od 100 nm, menja u zavisnosti od dubine na kojoj su smešteni. U slučaju koji je opisan u patentu britanskih naučnika, najveći deo poluprovodljivih molekula nalazi se pri vrhu filma.
 - Međutim, kada su Korejanci zamenili polimere sa molekulima značajno veće mase, dogodilo se nešto veoma interesantno. Mali organski poluprovodljivi molekuli distribuirali su se ravnomerno na vrhu i na dnu filma. Postojanje aktivnog regiona na dnu filma je ključno za proizvodnju na veliko, jer to znači da ostatak uređaja – gejti, sors i drejvi – mogu prvo da se smeste, a delikatni sloj filma da se doda kasnije.
-

ZAKLJUČAK

- Uskoro će vam trebati nov televizor?
 - Jednostavno idite do vašeg inkjet štampača, odredite veličinu, umetnite foliju i pritisnite dugme za start. Za nekoliko trenutaka možete na drugoj strani uzeti vaš nov televizor u boji. Sve to je izvodljivo pomoću organske elektronike.
-

ZAKLJUČAK

- Organski poluprovodnici – novi molekuli kojima je u osnovi ugljenik, sa sličnim elektronskim svojstvima kao i konvencionalni poluprovodni materijali, poput silicijuma i germanijuma – su najaktuelniji u istraživačkim krugovima, jer zbog svoje praktičnosti i visokih performansi mogu da otvore potpuno nove horizonte u nauci i dovedu do novog poglavlja u izradi, potpuno futurističkih, elektronskih uređaja.
 - Pomislite samo na mogućnost postojanja „digitalnog papira“ koji možete strpati u džep, a potom baciti kada se isprlja, jer je toliko jeftin i proizvodi se jednostavno, kao prilikom ink džet štampe.
-