

ОРГАНІЧНА ЕЛЕКТРОНІКА – ОРГАНІЧНА ВІДПОВІДЬ НА ВИКЛИКИ СУЧАСНОСТІ



Віктор Кислюк
доцент кафедри
теоретичної та
прикладної фізики
Національного
авіаційного
університету,
ст. наук. співроб.
Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова
НАН України,
м. Київ



Олена Кузнецова
професор,
зав. кафедри
теоретичної та
прикладної фізики
Національного
авіаційного
університету,
м. Київ

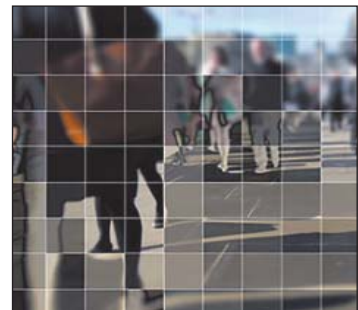
Електроніка навколо нас

Сьогодні електронні пристрої оточують нас майже всюди. Ми не мислимо свого життя без комп'ютерів, мобільних телефонів, моніторів, касових апаратів та іншої техніки, де використовуються електронні прилади.



Саме поняття «електроніка» містить в собі корінь «електрон». Це галузь, що базується на досягненнях науки і техніки, за допомогою яких можна керувати електронами в речовині чи у вакуумі. Потік електронів спричиняє електричний струм у колі, до якого приєднаний електронний пристрій. Саме електричний струм, зрештою, призводить до того результату, яким ми користуємось:

- ◆ струм «запалює» кожен піксель на моніторі;
- ◆ в результаті протікання струму записується інформація на носій інформації (на флеш-накопичувач чи SD-карту);
- ◆ виконання складних математичних алгоритмів у процесорі супроводжується протіканням електричних струмів.



Крім того, значна частка задач, які виконують електронні пристрої, пов'язана також зі світлом, зокрема:

◆перетворення світлової енергії в електричну (сонячні елементи);



◆генерація світла за допомогою електричних сигналів (енергозберігаючі LED – лампочки). Аббревіатура LED (Light Emitting Diode) дослівно перекладається як «світловипромінюючий діод» або просто «світлодіод».

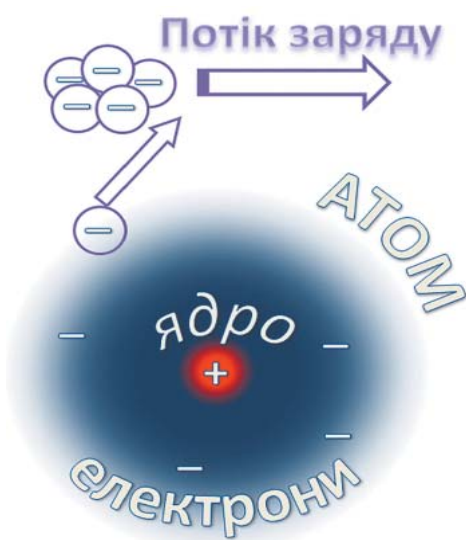
Для створення усіх цих пристроїв необхідні матеріали, які можуть проводити електричний струм, спричиняючи всі ці процеси, що відбуваються в інтегральних схемах, сонячних елементах, світлодіодах...

З'ясуємо, що це за матеріали, і як в них відбувається перетворення електричної енергії в світло і навпаки.

Як відомо, електричний струм – це направлений рух заряджених частинок. В електроніці здебільшого такими частинками є електрони, які називають «носіями від'ємного заряду» або «носіями струму». Електрони входять до складу атома.

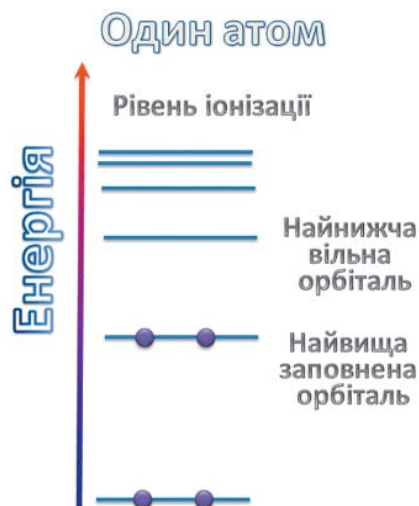
Будова атома

Електрони (носії струму) входять у склад будь-якого атома, який у рівноважному стані є електрично нейтральним, оскільки від'ємно заряджені електрони компенсують додатній заряд ядра.



Електрони в атомі мають різну енергію, яка визначається взаємодією негативного електронного заряду з позитивно зарядженим ядром. Завдяки цій взаємодії електрони займають певні орбіталі навколо ядра. Чим більш зв'язана орбіталь з ядром, тим

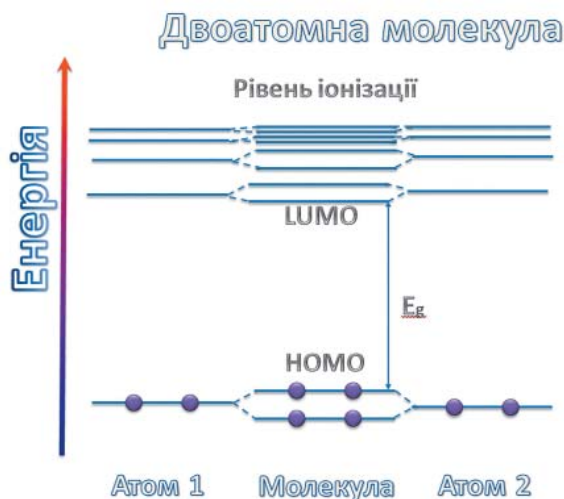
нижча її енергія. У кожного атома в рівноважному стані всі електрони займають найнижчі енергетичні рівні, решта рівнів з більшою енергією лишаються вільними.

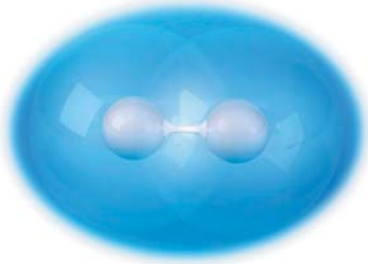


На рисунку схематично зображено енергетичні рівні найвищих орбіталей. Електрони на найвищій заповненій орбіталі найменш зв'язані з ядром і можуть утворювати хімічні зв'язки з іншими атомами. Через це найвищу заповнену орбіталь називають «валентною».

Будова двоатомної молекули

При утворенні хімічних зв'язків між двома атомами енергетична структура електронних рівнів кожного з атомів змінюється лише для верхніх орбіталей (для валентної і вище). Для молекулярних орбіталей можна визначити найвищу заповнену молекулярну орбіталь – НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) та найнижчу вільну молекулярну орбіталь – LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Енергетичний зазор між НОМО і LUMO є важливою характеристикою речовини. Часто його називають «забороненою зоною», а ширину її називають «енергетичною щільною», що перекладається на англійську як «гар» – щільна (позначають E_g).

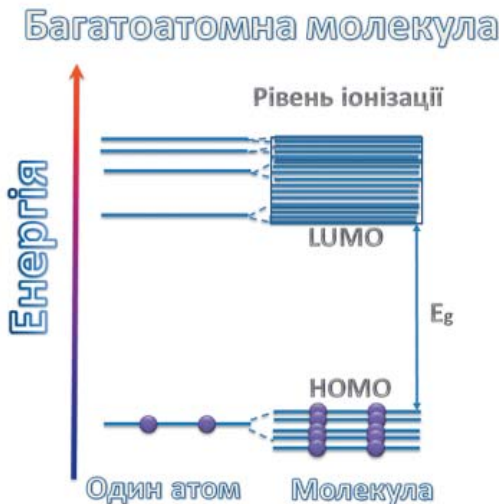




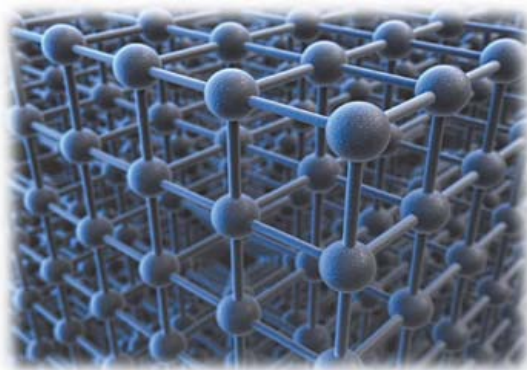
Для двоатомної молекули, утворюються дві молекулярні орбіталі, які є комбінаціями атомних (від кожного атома по одній). Кожній з молекулярних орбіталей відповідає свій енергетичний рівень. Електрони на цих орбіталях «належать» обом атомам.

Будова багатоатомної молекули

Коли утворюється багатоатомна молекула, то верхні атомні орбіталі при взаємодії утворюють цілу множину молекулярних орбіталей. Електрони, потрапляючи на ці орбіталі «належать» декільком атомам в межах цієї молекули.

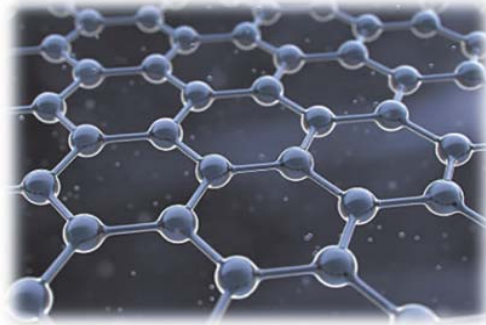


Будова кристала

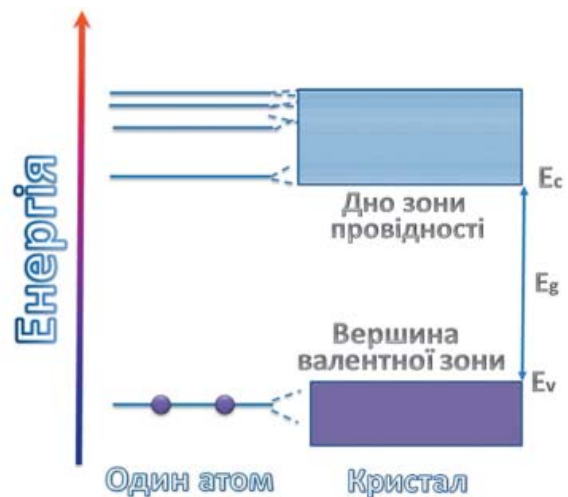


Якщо атоми при хімічній взаємодії утворюють строго періодичну структуру, то їхні молекулярні орбіталі при взаємодії формують електронні стани, які розповсюджуються на всю періодичну структуру, що називається «кристалом». На рисунку схематично зображено 3D періодичну структуру.

Прикладом 2D періодичної структури є графен – двовимірний форма кристалу вуглецю.

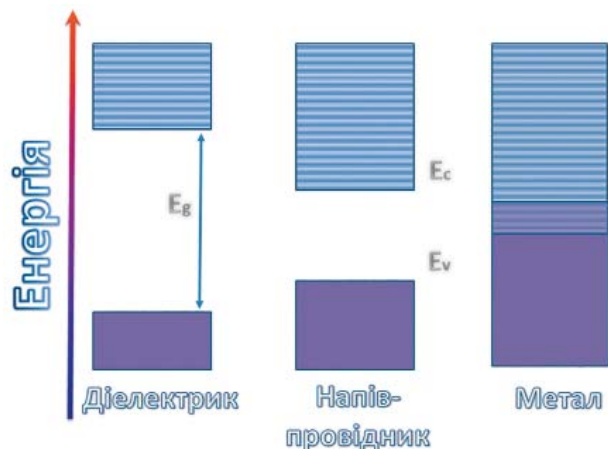


Для кристалів утворюється настільки велика кількість електронних станів, що вони утворюють зони з майже неперервним спектром станів. Найвищі заповнені і незаповнені орбіталі утворюють відповідно «валентну зону» і «зону провідності», розділені забороненою зоною.

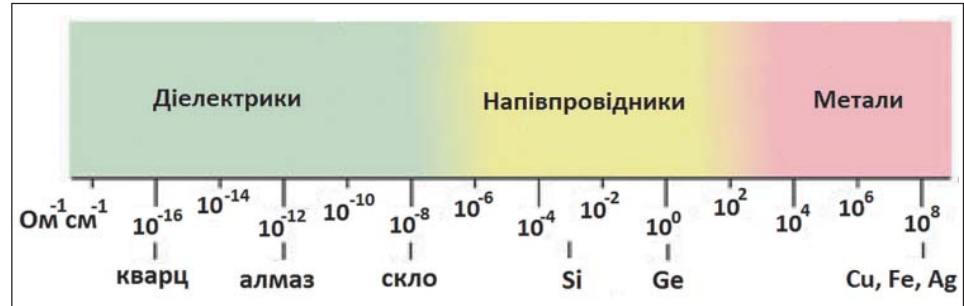


Діелектрики, напівпровідники, метали

Залежно від величини забороненої зони речовини можуть бути діелектриками (з дуже широкою забороненою зоною), напівпровідниками (з не дуже широкою зоною) та металами (заборонена зона відсутня в результаті перекриття областей із заповненими і вільними електронними рівнями).



Від електронної структури залежить здатність речовини проводити електричний струм або, іншим словом, її питома провідність. Питома провідність – це величина обернена до питомого опору. Вона вимірюється в одиницях $\text{Ом}^{-1}/\text{см}$.

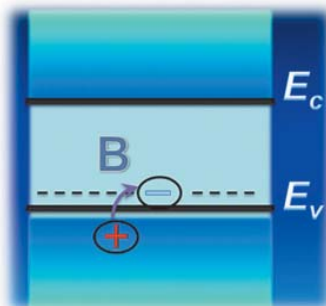


Матеріали з кристалічною структурою мають електронні стани, які розповсюджуються на весь кристал, тому електронний струм мав би виникати в усіх матеріалах із кристалічною структурою.



Однак для протікання струму необхідно, щоб зони були заповнені не повністю. Цю умову можна проілюструвати на простій аналогії з дитячою грою «п'ятнашки», яка так називається через те, що в ній використовується 15 костей. Саме тому їх можна пересувати, оскільки на полі 4×4 є одне порожнє місце. Коли ж воно зайняте, то рух неможливий.

У напівпровідниках збільшити провідність можна, вбудувавши у кристалічну ґратку інший хімічний елемент. Наприклад, для кремнію таким елементом є бор, атом якого відтягує на себе частину електронів з валентної зони.



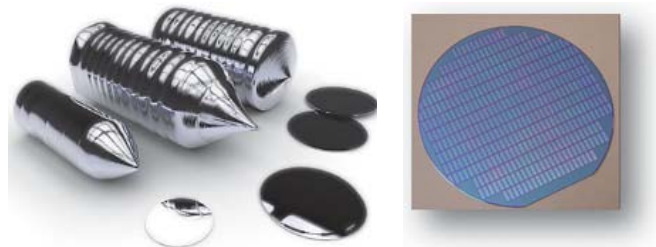
Електроніка на основі кремнію

Основним елементом електроніки є кремній. Він використовується у більшості електронних пристроїв, в яких центральним компонентом є чіп, або інша його назва – «мікросхема», чи «інтегральна схема».



Інтегральна схема – це вміщений в єдиний корпус напівпровідниковий кристал, у якому з використанням сучасної технології створена велика кількість окремих електронних приладів – транзисторів, опорів, провідників, з'єднаних між собою певним чином.

Кремній вирощують у вигляді кристала, який потім нарізають на тонкі пластинки. З кожної пластини



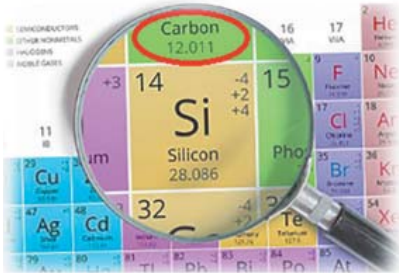
ни виготовляють велику кількість чіпів. Елементарною складовою чіпа є транзистор. Кількість транзисторів на одиницю площі чіпу називають «щільністю монтажу», яка в найсучасніших пристроях перевищує зараз мільярди транзисторів на 1см^2 .



Однак, незважаючи на те, що наявність кремнію в Земній корі досить висока (27,6% за масою), і він є одним з найпоширеніших елементів на планеті, технологія одержання кристалу кремнію електронної чистоти надзвичайно енергозатратна, а подальше використання складних технологічних процесів значно підвищують собівартість кінцевого пристрою. І лише масовість виробництва і висока функціональність кінцевих пристроїв робить кремнієву технологію конкурентоспроможною на світовому ринку електроніки.

Чому органічна електроніка?

Існують деякі технічні задачі, для яких ключовими факторами є не функціональність, швидкодія чи мініатюризація, а собівартість, відносна простота

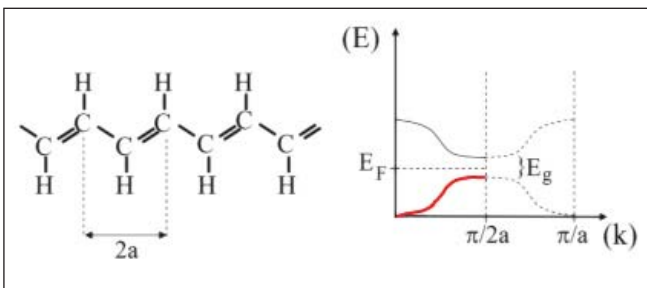


технології, використання гнучкої основи. Саме для таких задач підходять прилади органічної електроніки.

Органічна електроніка використовує матеріали органічної хімії, тобто ті які містять вуглець (латинська назва *Carbon*) як основний елемент. Вуглець за своєю електронною будовою дуже подібний до кремнію.

Щоб органічні матеріали були провідними, необхідно, щоб в них утворювались електронні стани подібні до тих, які є в кристалах, тобто, потрібно щоб утворювалась періодична структура. Одним з перших органічних матеріалів, на яких спостерігали електронну провідність був полімер поліацетилен.

Структура молекули поліацетилену є періодичною, тому в межах однієї полімерної молекули утворюються електронні стани, які простягаються вздовж всього полімерного ланцюга, і утворюють зони. На рисунку 2а – це період, який називається «сталюю ґратки».



За цей винахід трьом дослідникам *Алану Хігеру, Алану Мак Даєрміду* та *Хідакі Шіракаві* в 2000 році було вручено Нобелівську премію з хімії.

Зараз уже знайдено цілу низку органічних матеріалів, які мають електронну провідність. Провідність органічних матеріалів так само як і в твердотільній електроніці можна змінювати в широких межах, вводячи інші елементи – допанти, які будуть змінювати наповненість електронних станів в зонах.



Alan J. Heeger

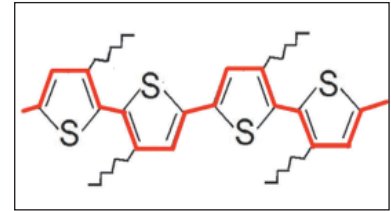


Alan G. MacDiarmid



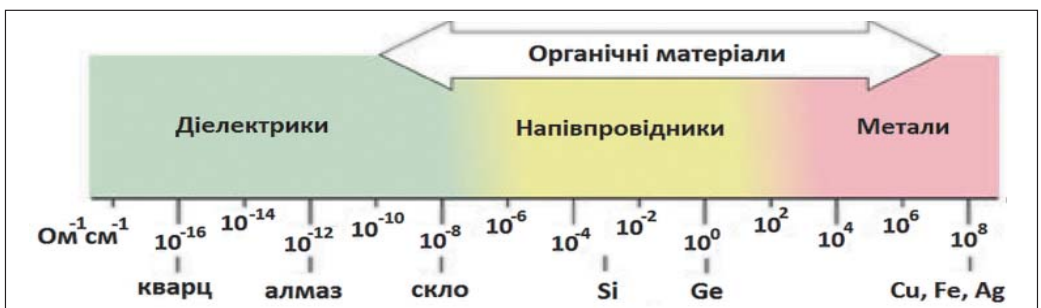
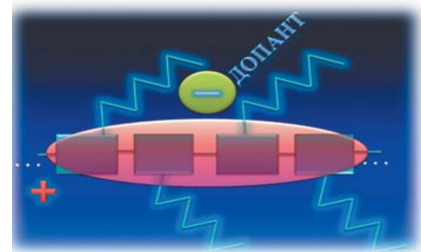
Hideki Shirakawa

Яскравим прикладом органічного напівпровідника є молекула полі-3-гексилтіофену (РЗНТ-poly-3-hexylthiophene),

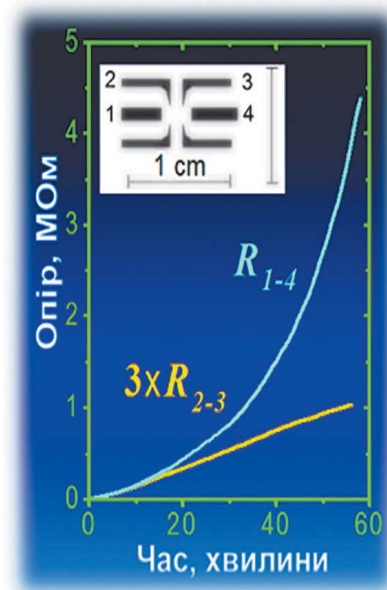


в якій утворюється періодична структура вздовж полімерного скелета. S – це атом сірки, риски – це хімічні зв'язки (подеколи вони є подвійними). Червона ламана лінія показує напрямок, вздовж якого формується делокалізований електронний стан, який розповсюджується на всю молекулу полімеру. У вершинах ламаних ліній знаходяться атоми вуглецю з необхідною кількістю приєднаних атомів водню. Водень і вуглець зазвичай не зображають на структурній формулі.

Якщо в таку полімерну структуру вводити спеціальний атом (допанти), який буде відтягувати на себе електронну оболонку, то цим самим буде формуватись електронна провідність полімеру. Атом допantu при цьому стає від'ємно зарядженим, натомість вздовж усього полімерного ланцюга формується електронний стан із зарядом «+» (полярон). На рисунку це показано схематично. Якщо плівку з такого полімеру помістити в атмосферу галогену, скажімо, йоду, то опір такої плівки різко падає.



При вилученні з атмосфери йоду, опір поступово повертається до свого першопочаткового значення, як показано на рисунку. Причому опір контактів зростає значно сильніше, ніж опір самої плівки.



[V. V. Kislyuk, O. P. Dimitriev, A. A. Pud, J. Lautru, I. Ledoux-Rak // *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 286, 2011, p. 12009].

Це лише один з прикладів того, як матеріал, котрий за своєю природою є пластиком, проводить електричний струм і демонструє властивості притаманні напівпровідникам,

які використовують для створення електронних приладів.

Взаємоперетворення електрична енергія – світло в органічних напівпровідниках відбувається подібно до того, як в неорганічних твердотільних матеріалах електроніки.

Електронна структура і світло

Під світлом ми зазвичай розуміємо промені, які ми можемо бачити. Промені можуть бути різного кольору. Існує лічилочка, яка допомагає запам'ятати порядок слідування кольорів у веселці.



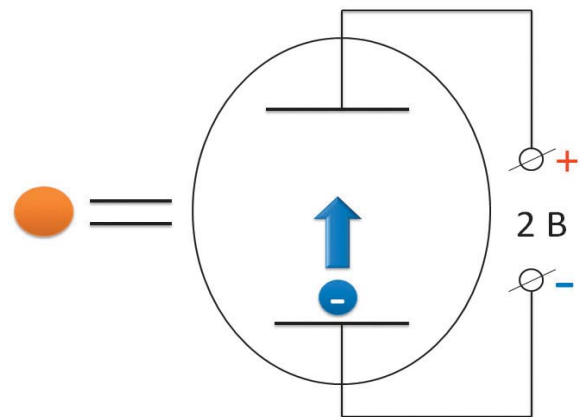
Світло робить видимими предмети, які нас оточують, адже в темряві предмети бачити не можливо. Чим менш освітлений предмет, тим більш чутливим стає наше око. Коли освітлення досить тьмяне ми можемо спостерігати, як предмет, який ми намагаємось розгледіти в темряві складається ніби з маленьких освітлених цяток. При такому освітленні наше



око спроможне реєструвати окремі фотони – елементарні частинки світла.

Фотон – це елементарний квант світла. Енергія фотона залежить від

кольору і зростає від червоного до фіолетового. Енергія одного фотона світла така ж за порядком величин як і енергія електрона, яку він здобуває у вакуумі під дією напруги в декілька вольт. Тому за міру енергії фотону зручно вибрати електрон-вольт. (1 eV – це енергія електрона, яку він здобуває у вакуумі між електродами з напругою 1 вольт). Наприклад, енергія фотону помаранчевого кольору світла така ж, як електрона, прискореного між електродами, до яких прикладено напругу 2 В.

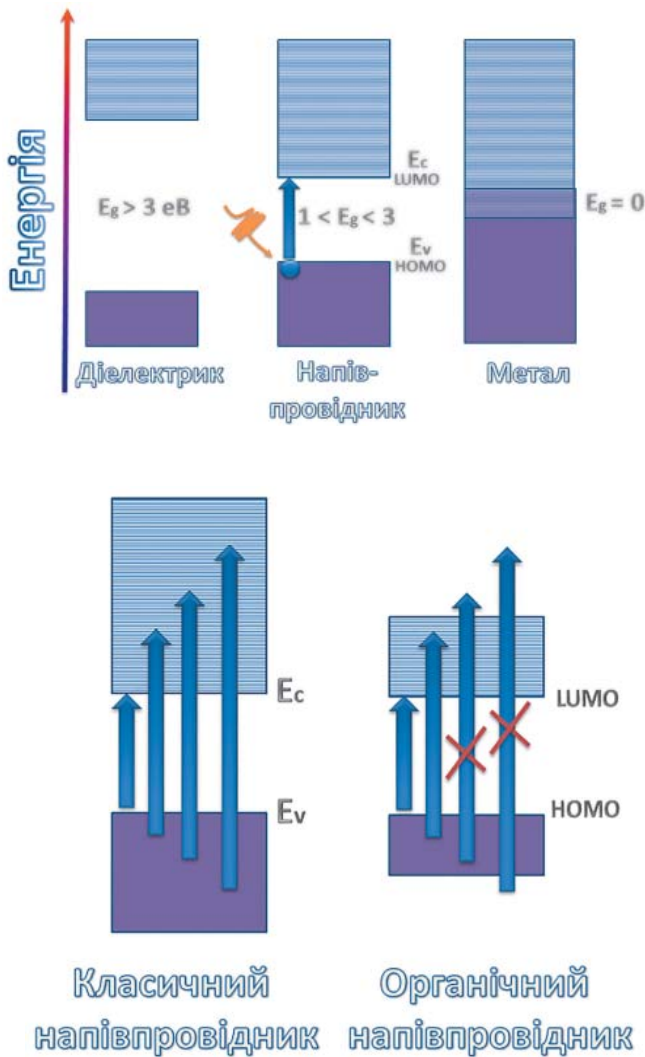


Крім видимого світла існують ще невидимі для людського ока оптичні промені, енергія фотона для яких лежить поза межами видимого діапазону. Фотони з енергією, більшою за енергію фіолетових фотонів (більше 3.3 eV) утворюють ультрафіолетове випромінювання (УФ), а з енергією менше червоних фотонів (менше 1.6 eV) – інфрачервоне (ІЧ).

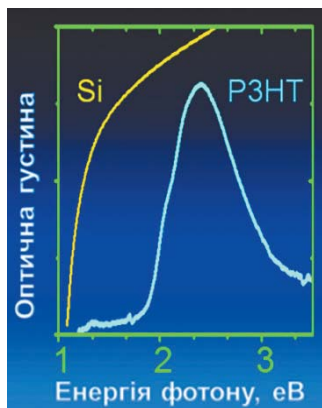


Один фотон, якщо він має достатню енергію, може змінити енергію електрона і перевести його з заповненого рівня на вільний. Напівпровідники якраз цікаві ще й тим, що величина енергетичного

ззору напівпровідників відповідає енергії фотона для видимого діапазону, або близьких до видимого – УФ чи ІЧ.



Якщо опромінювати напівпровідник квантами світла різної енергії, можна дослідити всі можливі переходи електронів із зайнятих на вільні стани. Такі методи дослідження називаються «спектроскопічними». Так, наприклад, ми можемо визначити, фотони яких енергій поглинаються речовиною найбільше, тобто поміряти оптичний спектр поглинання. Для класичного напівпровідника

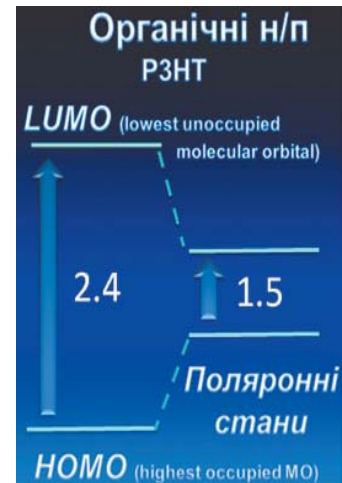


(такого як Si) спектр поглинання буде ступінчастим: фотони з енергіями нижче ширини забороненої зони не поглинатимуться. Для органічного напівпровідника поглинання буде обмеженим шириною зон.

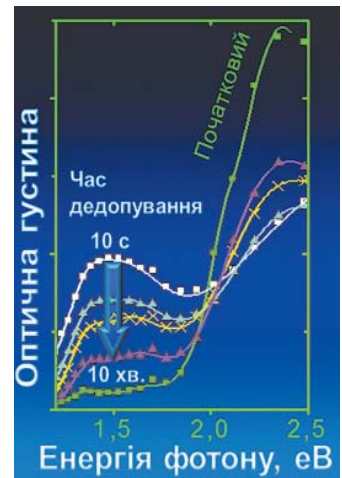
Для Si поглинання світла починається для фотонів з енергіями

більше 1,1 eV. Для органічного напівпровідника РЗНТ поглинання спектр поглинання не є ступінчастим, а має максимум при 2,4 eV. В цьому є суттєва відмінність органічних і неорганічних (твердотільних) напівпровідників.

Існує ще одна принципова відмінність цих двох класів матеріалів для електроніки. Вона пов'язана зі структурою речовини. Твердотільні матеріали мають жорстку кристалічну структуру, яка суттєво не змінюється при створенні провідності шляхом введення нових елементів у кристалічну ґратку. Зовсім інша ситуація з органічними матеріалами: утворення провідного стану шляхом введення допанту супроводжується спотворенням хімічних зв'язків, що призводить до перерозподілу заряду і утворенню електронного стану, який називають «поляронним». Для нього ширина енергетичного зазору менша ніж зазор HOMO-LUMO.



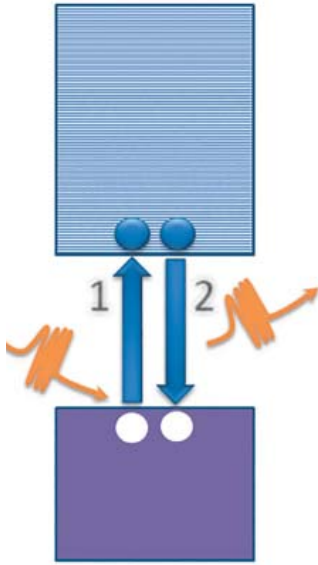
Якщо плівку полімеру РЗНТ занурити в атмосферу йоду, то в спектрі поглинання крім основної смуги з максимумом при 2,4 eV з'являється ще поляронна смуга при 1,5 eV (біла лінія на рисунку). Після того як цю плівку вилучити з камери з парами йоду, поляронна смуга поступово зменшується до майже повного повернення до початкового недопованого стану (зелена лінія на графіку). [V.V.Kislyuk, O.P.Dimitriev, A.A.Pud, J.Lautru, I.Ledoux-Rak // Frontiers in polymer science, 29 – 31 May, 2011, Lyon, France].



Використання електронно-випромінювальних процесів

При взаємодії світла і електронної структури напівпровідника можливі два процеси:

1. Під дією світла у напівпровіднику виникає додаткова провідність, оскільки фотон утворює «порожній місця» у валентній зоні. Електрон при цьому переходить зону вільних станів, де у нього є прак-



тично необмежена можливість для руху. Тому зону вільних станів називають «зоною провідності».

2. Можливий також зворотній перехід електрона з верхньої зони (зони провідності) на нижню (валентну зону). При цьому електрон втрачає енергію, яку він може передати фотону, що випромінюватиметься внаслідок такого переходу. Для цього процесу потрібно щоб верхня зона була «заселена», а нижня мала «порожні місця». Цього можна досягнути, діючи або світлом (як показано на рисунку), або електричним струмом.

Залежно від того, який процес, із перелічених вище застосовується, можливі два напрямки практичного використання:

Процес 1. Світло на вході електрика, на виході – фотоприймачі та сонячні елементи.



Процес 2. Електрика на вході, світло на виході – світловипромінюючі пристрої: енергозберігаючі лампочки, LED (light emitting diodes – світлодіоди) а також OLED (organic light emitting diodes – органічні світлодіоди).



Ніша для органічної електроніки

Існують дві принципові відмінності органічних матеріалів електроніки:

- 1) вони не потребують твердих підкладок;
- 2) вони можуть бути створені відносно дешевими методами – нанесення плівок з розчину, трафаретний друк (подібний до того, який застосовується в струменевому принтері).

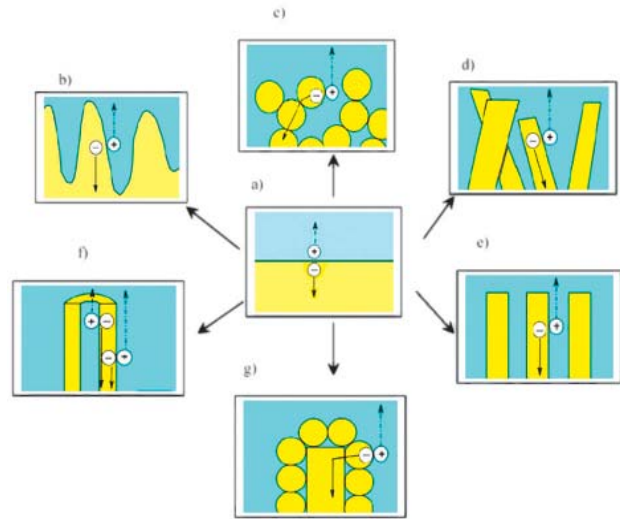
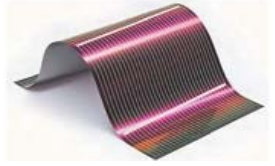
Тому основний напрямок їх застосування – це електроніка на гнучких підкладках: гнучкі сонячні елементи, гнучкі світло-випромінюючі екрани, і в майбутньому – гнучкі біо-сумісні чіпи.

Гнучкі сонячні елементи

Сьогодні більшість сонячних елементів виготовляють на основі кремнію. Однак органічні матеріали також мають перспективи, особливо, коли

справа стосується створення гнучких джерел енергії.

На разі ефективність органічних фотовольтаїчних елементів поступається кремнієвим, але відносно низька собівартість і можливість використання гнучких підкладок визначають основну нішу використання органічних напівпровідників у цій галузі. Крім того, тривають пошу-



ки підвищення ефективності, шляхом збільшення поверхні поглинання світла завдяки використанню нанорозмірних матеріалів: наночастинок, нанодотів та нанотрубок. [V.V.Kislyuk, O.P.Dimitriev, Nanorods and nanotubes for solar cells // *J. Nanosci. & Nanotechnol.*, v.8 (1) 2008, P. 131 – 148].

Гнучкі екрани

Гнучкі екрани (AM OLED) приходять на зміну екранам на рідких кристалах (AM LCD).

Органічна електроніка відкриває нам нові можливості, вивчення яких захоплює вже само по собі, а отже є втіленням лозунгу, який звучить у рекламі одного з виробників гнучких екранів: Живи яскраво! ■

