

Józef Żmija\*, Michał J. Małachowski\*\*, Jerzy Zieliński\*, Maria Waclawek\*\*\* i Krzysztof Ścieżka\*

\*Instytut Fizyki Technicznej  
Wojskowa Akademia Techniczna  
ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

\*\*Katedra Edukacji Technicznej  
Politechnika Radomska  
ul. J. Malczewskiego 20a, 26-600 Radom

\*\*\*Zakład Badań Fizykochemicznych  
Uniwersytet Opolski  
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole

## MATERIAŁY ORGANICZNE W ELEKTRONICE

### ORGANIC MATERIALS FOR ELECTRONICS

**Streszczenie:** Przedstawiono przegląd wykorzystania materiałów organicznych w optoelektronice. W ostatnich latach widoczne są znaczne postępy w tym względzie zarówno naukowe, jak i aplikacyjne. Stwarza to realne podstawy, aby sądzić, że powstaje nowa licząca się gałąź nauki powiązana z interesującymi zastosowaniami, które w zakresie ciekłych kryształów (CK) są realizowane od dawna. Najnowsze publikacje pokazują niewątpliwie perspektywy inżynierii materiałowej w badaniach oraz zastosowaniu stałych półprzewodników organicznych. Omówiono ostatnie osiągnięcia w konstrukcji displejów CK, fotoogniw, ogniw słonecznych, emiterów LED, laserów oraz elementów mikroelektronicznych, zwłaszcza cienkowarstwowych tranzystorów.

**Słowa kluczowe:** ciekłe kryształy, displeje, półprzewodniki organiczne, OLED, ogniwa słoneczne, lasery, cienkowarstwowe tranzystory

**Summary:** Review of papers connected with wide aspects of organic material engineering and its application in optoelectronics is presented. It creates an actual basis for new important branch of science and technology, which in LC case has been realized for decades already. Last achievements in fabrication of LC displays, photoelements, solar cells, OLEDs, lasers and microelectronic devices especially thin film transistors are presented. It is evident that a significant progress in science, technology and application of organic materials has been achieved.

**Keywords:** liquid crystals, displays, organic semiconductors, OLED, solar cells, lasers, thin film transistors

### Wstęp

Obecnie displeje ciekłokrystaliczne (LCD - *Liquid-Crystal Display*) rywalizują z panelami displejów plazmowych (PDP - *Plasma-Display Panel*). Można to zauważyć m.in. w naszych sklepach z telewizorami. Głównym celem konstrukcyjnym są płaskie displeje panelowe (FPD - *Flat-Panel-Display*) o dużych rozmiarach. Ta rywalizacja głównie dotyczy osiągnięcia przewagi w jakości obrazów. Wiele wysiłku poczyniono w celu osiągnięcia reprodukcji barwy, jasności, polepszenia kontrastu i ostrości obrazu. Obecnie oba rodzaje displejów osiągnęły podobny poziom rozwoju. Zatem, w celu osiągnięcia przewagi, należy zmniejszyć koszty materiałowe. Ocenia się, że w przypadku LCD TV koszty materiałowe sięgają 75% całkowitych kosztów wytwarzania produktu. 65% kosztów materiałowych pochłaniają: jednostka

oświetlająca, polaryzator i barwny filtr. Możliwość ich redukcji pojawiła się równocześnie ze znacznymi naukowo-technologicznymi osiągnięciami w zakresie materiałów organicznych i ich stosowania w wielorakich elementach optoelektronicznych.

Największe zainteresowanie zarówno badaczy, jak i producentów skupia się na emitujących światło organicznych fotodiodach (OLED - *Organic Light-Emitting Diode*). Między innymi koreański Samsung Electronics jest przekonany, iż w celu redukcji kosztów należy badania technologiczne skupić na konstrukcji wielkorozmiarowych displejów FPD, opartych na aktywnych matrycach z emitującymi światło organicznymi diodami (AMOLED - *Active-Matrix Organic Light-Emitting-Diode*). Ta właśnie konstrukcja nie wymaga trzech składników niezbędnych

w LCD TV. W rozwiązaniu proponowanym przez Samsung Electronics struktura AMOLED TV zawiera tylną powierzchnię składającą się z cienkowarstwowych tranzystorów z amorficznego krzemu (a-Si TFT - *amorphous-silicon Thin-Film-Transistor*), z barwnego filtra i elektroluminescencyjnego (EL) emitera światła białego. Istnieją także alternatywne rozwiązania lansowane przez inne ośrodki badawczo-produkcyjne ze znacznymi osiągnięciami w dziedzinie diod OLED, wśród których na uwagę zasługują badania nad dysplejami AMOLED wykonanymi całkowicie metodą druku. Są też ośrodki wycofujące się z badań nad tym dysplejem, np. Tohoku Pioneer.

Opracowane obecnie technologie umożliwiają wykonanie tylnej powierzchni struktury AMOLED zarówno ze wspomnianym a-Si TFT, jak też stosując wytwarzanie TFT na niskotemperaturowo osadzonym polikrystalicznym krzemie (LTPS TFT - *Low-Temperature-Polysilicon*). Ostatnia metoda jest stosunkowo kosztowna ze względu na konieczność przeprowadzenia procesu krystalizacji a-Si. Amorficzny krzem jest szeroko stosowany w przemyśle LCD, głównie z uwagi na niskie koszty i jednorodność struktury. Jednak tranzystory TFT wykazują małą ruchliwość nośników i niską stabilność napięcia progowego  $U_T$ , które z czasem wzrasta, powodując zmniejszanie się prądu drenu w TFT. Jest to przyczyną stopniowego ciemnienia dyspleja w miarę upływu czasu, co jest poważnym problemem do rozwiązania. Innym problemem jest ograniczenie w stosowaniu precyzyjnych masek metalowych do wykonania diod OLED. W celu pokonania tej bariery używa się między innymi metody laserowej, bardziej perspektywicznej ze względu na koszty, metodę druku, a także biały OLED z filtrem barwnym. Samsung Electronics ogłosił, że pod koniec 2006 roku uruchomi produkcję 40-calowego pełnobarwnego AMOLED TV. Jednak do wejścia na rynek, obecnie opanowany przez PDP TV i AMLCD TV, konieczne jest pokonanie wielu przeszkód. Ostatnio ta firma zademonstrowała dysplej AMOLED, korzystający z białego emitera o formacie pikseli RGBW (pierwsze litery angielskich nazw barw: czerwona (R), zielona (G), niebieska (B), biała (W)). Zamiast dotychczasowych rozwiązań, polegających na stosowaniu oddzielnych emiterów światła RGB, zastosowano biały (W) emiter OLED z układem filtrów RGB. Zmierzony czas życia wyniósł 30 tys. godz. przy początkowej jasności 1000 cd/m<sup>2</sup>. Dysplej 40-calowy ma 1280 x 800 pikseli, każdy z nich składa się z oddzielnych podpikseli R, G, B i W. Pobór mocy wynosi 80÷100 W przy jasności 300 nitów, podczas gdy 40-calowy AMLCD TV pobiera 200 W w identycznych warunkach.

Do osiągnięcia końcowego celu, jakim jest konkurencyjność wyrobu z istniejącymi produktami AMLCD TV i PDP TV, zwłaszcza w zakresie dysplejów o dużych rozmiarach, należy opracować dość znaczną liczbę udoskonaleń w konstrukcji AMOLED TV. Wymieńmy niektóre z nich: rozwiązanie problemu zmiany napięcia progowego  $U_T$  z wpływem czasu tranzystorów TFT, żeby nie było większe niż 0,2 V w czasie życia

dyspleja, oraz jednorodność jasności, która powinna wynosić więcej niż 80%. Należy także uzyskać wydajność większą niż 5 lm/W metodą doboru materiałów do konstrukcji EL i TFT.

Z doniesień literaturowych o osiągnięciach ostatnich lat w dziedzinie badań półprzewodników organicznych oraz ich roli w elementach optoelektronicznych nietrudno dojść do wniosku, iż konstrukcja aktywnych matryc wykonanych niemal całkowicie z materiałów organicznych jest możliwa. Taka matryca zamiast a-Si mogłaby zawierać odpowiednie polimery w celu wykonania z nich organicznych tranzystorów polowych. Istnieją już doniesienia o możliwości wykonania takich tranzystorów o małej wartości  $U_T$ , dużej ruchliwości nośników oraz dostatecznym prądzie drenu do wywołania świecenia OLEDów.

W pracy zaprezentowano podstawowe zjawiska fizyczne występujące w ciekłych kryształach, diodach OLED i organicznych tranzystorach OTFT. Przedyskutowano także rolę tych elementów w konstrukcjach dysplejowych. Przedstawiono też aktualny stan badań oraz problemy i osiągnięcia technologiczne w zakresie dysplejów ciekłokrystalicznych oraz konstrukcji dysplejowych wykonanych ze związków organicznych w postaci ciała stałego.

### Displeje ciekłokrystaliczne

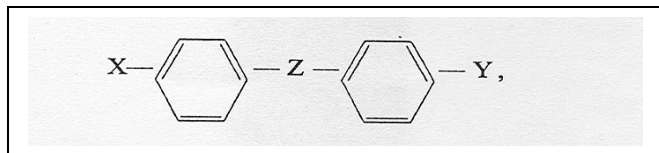
Druga połowa XX wieku zaowocowała znaczącym postępem w szeroko rozumianym rozwoju elektroniki i technik informatycznych. Zapoczątkowało go wynalezienie tranzystora w 1947 roku. W kolejnych latach pojawiły się tranzystory polowe, układy hybrydowe, a następnie układy scalone o coraz większej skali integracji. Układy te mogły przetwarzać więcej coraz bardziej złożonych informacji. Problemem było jej przedstawienie. Celuloidowa klisza filmowa nie nadawała się do dynamicznego przedstawiania obrazów, elektropromieniowa lampa (CRT - *Cathode Ray Tube*) była duża i ciężka. Tak więc rozpoczęto intensywne i wielokierunkowe badania nowych grup materiałów i efektów, które mogłyby być wykorzystane do budowy różnych dysplejów od prostych wskaźników cyfrowych do ekranów zdolnych do przedstawienia informacji graficznej i barwnych obrazów wideo.

Jednym z pierwszych efektów budzących nadzieję na rozwiązanie tego problemu była zbudowana w 1962 roku dioda świecąca w zakresie widzialnym. Natomiast realna możliwość wykorzystania tych diod do budowy ekranów barwnych nastąpiła dopiero w 2000 roku. Dużo wcześniej, bo w 1974 roku rozpoczęto produkcję pierwszych dysplejów ciekłokrystalicznych. Były to początkowo niewielkie wskaźniki cyfrowe i chyba wówczas nikt nie przypuszczał, że szybko zrobią one tak zawrotną karierę i spowodują jakościowy przełom w podejściu do problemu zobrazowania informacji. Displeje ciekłokrystaliczne były płaskie (grubości wraz z układem adresującym do 1 cm), lekkie, proste w produkcji, wymagały niewielkich napięć adresujących ~2÷4 V (przy praktycznie zerowym poborze prądu), a co

najbardziej interesujące *ośrodkiem aktywnym był związek organiczny*. Wkrótce miało się okazać, jak ogromną zaletą jest mieć ogromną bazę możliwych do wykorzystania materiałów organicznych.

Stan ciekłokrystaliczny, jako szczególny stan materii, został świadomie po raz pierwszy opisany przez austriackiego botanika F. Reintzera ponad sto lat temu. Pierwszy seryjnie produkowany displej ciekłokrystaliczny pojawił się na rynku ponad 30 lat temu. Dzisiaj opanowały one wszystkie sektory rynku displejów. I to wszystko przy ewidentnych ich wadach, takich jak długie czasy przełączania czy trudności z pasywnym adresowaniem displeja o dużej pojemności. Stąd takie nimi zainteresowanie i tak wysoka pozycja, w naszej ocenie, ich roli we wprowadzaniu materiałów organicznych do elektroniki.

Ciekły kryształ jest substancją złożoną z organicznych molekuł o wydłużonym kształcie. W podstawowym przypadku są to molekuły w postaci schematycznie przedstawionej na rysunku 1. W stanie ciekłokrystalicznym molekuły te mogą się względem siebie przemieszczać (poruszać), mogą także swobodnie się obracać wzdłuż osi długiej, a mają znacznie ograniczone ruchy obrotowe wzdłuż krótkich osi. Skutkiem tego jest anizotropia takich właściwości, jak współczynnik załamania światła, przenikalność elektryczna, lepkość czy stała sprężystości. Ale ta anizotropia połączona jest z ciekłokrystalicznym stanem skupienia materiału charakteryzującego się zdolnością do przyjmowania kształtu naczynia, w którym się on znajduje.



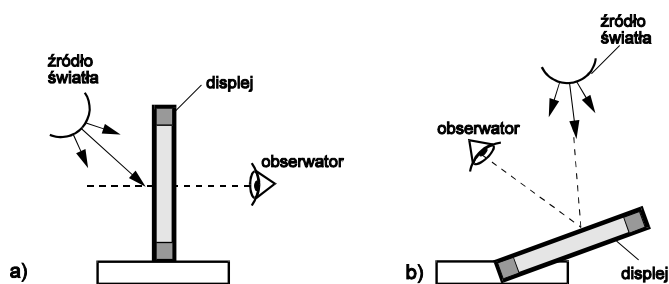
Rys. 1. Schematyczny wzór chemiczny typowego ciekłego kryształu

Displeje ciekłokrystaliczne, których produkcję rozpoczęto w 1974 roku, należą do grupy pasywnych, czyli takich, które nie emitują, a tylko rozpraszają lub pochłaniają światło pochodzące od zewnętrznego źródła promieniowania. Tak więc z istoty swojego działania są to displeje bardziej energooszczędne, albowiem nie przetwarzają wcale dostarczonej energii elektrycznej na energię promienistą.

W zależności od wykonania mogą one pracować albo jako transmisyjne (rys. 2a), albo jako refleksyjne (odbiciowe - rys. 2b).

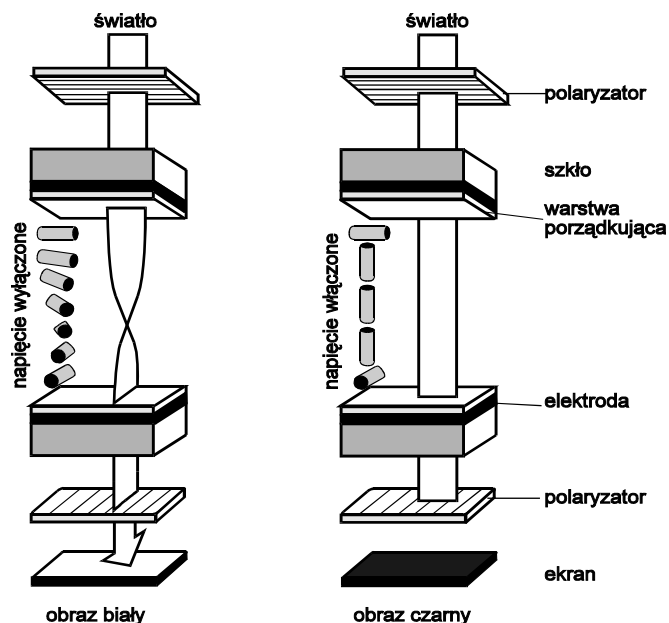
Dla zrozumienia zasady pracy takiego displeja na rysunku 3 został przedstawiony schemat pracy ekranu wykorzystującego najpopularniejszy tzw. efekt skręconego nematyka (TN - *Twist Nematic*). Zjawisko to odkryte w 1971 roku przez Schadta i Helfricha zostało opisane przez Blinova [1], jest do dzisiaj najpowszechniej wykorzystywane, począwszy od prostych wskaźników cyfrowych, a na ekranach wideo adresowanych matrycą aktywną skończywszy. Podstawę konstrukcyjną stanowią dwie płytki szklane z elektrodami transparentnymi

i przewodzącymi z tlenku cyny i indu (ITO - *Indium Tin Oxide*) oraz warstwami orientującymi, wymuszającymi homogeniczne ułożenie molekuł ciekłego kryształu w warstwie granicznej. W displeju TN kierunki orientacji molekuł na przeciwległych powierzchniach są skrócone względem siebie o kąt  $90^\circ$ , co wymusza odpowiednie skrócenie całej warstwy ciekłego kryształu (stąd też nazwa efektu). Warstwa ciekłego kryształu ma grubość od 2 do  $8 \mu\text{m}$ .



Rys. 2. Możliwe mody pracy displeja ciekłokrystalicznego: a) mod transmisyjny; b) mod refleksyjny [2]

Na zewnętrznych stronach płytek szklanych są naklejone polaryzator i analizator. Ich wzajemne ułożenie jest takie, aby kierunki ich osi polaryzacji były zgodne z kierunkami uporządkowania molekuł ciekłego kryształu w warstwach granicznych: górnej i dolnej. Tak więc światło liniowo spolaryzowane wchodzi do warstwy ciekłego kryształu. Oddziaływanie pola elektrycznego ze skróconą - anizotropową pod względem optycznym - strukturą ciekłego kryształu powoduje skrócenie jego płaszczyzn polaryzacji o kąt zgodny z kierunkiem skrócenia molekuł ciekłego kryształu [2-4].



Rys. 3. Efekt skręconego nematyka. Zasada działania displeja TN-LCD [2]

Światło dochodzi do drugiego końca warstwy jako spolaryzowane liniowo o kierunku polaryzacji zgodnym z kierunkiem ułożenia długich osi molekuł i zgodnie

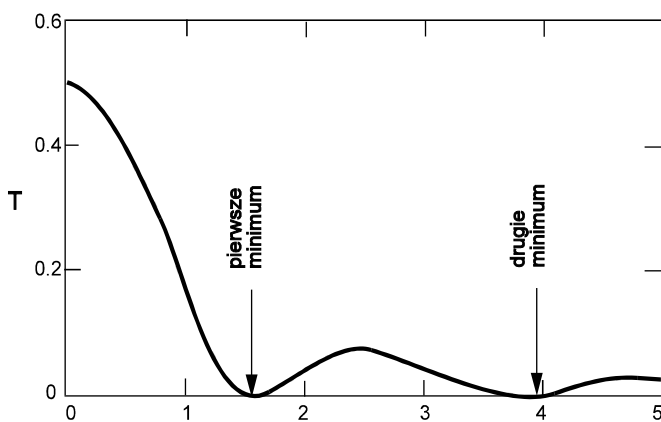
z kierunkiem polaryzacji analizatora. Przechodzi ono dalej bez przeszkód, dając biały (jasny) obraz displeja. Transmisja  $T$  takiej warstwy jest opisana zależnością [2]:

$$T = \frac{1}{2} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{1+a^2}\right)}{1+a^2} \geq 0$$

gdzie  $a = 2d \frac{\Delta n}{\lambda}$

przy czym:  $\Delta n$  jest dwójłomnością ciekłego kryształu,  $d$  - grubością warstwy,  $\lambda$  - długością fali świetlnej. Iloczyn  $d \cdot \Delta n$  bywa nazywany dwójłomnością warstwy.

Zależność transmisji  $T$  warstwy od parametrów  $a$ , a zatem i od dwójłomności warstwy została przedstawiona na rysunku 4.



Rys. 4. Transmisja warstwy TN w zależności od czynnika  $a$  dopasowania reorientacji od homogenicznej skręconej do homeotropowej [2]

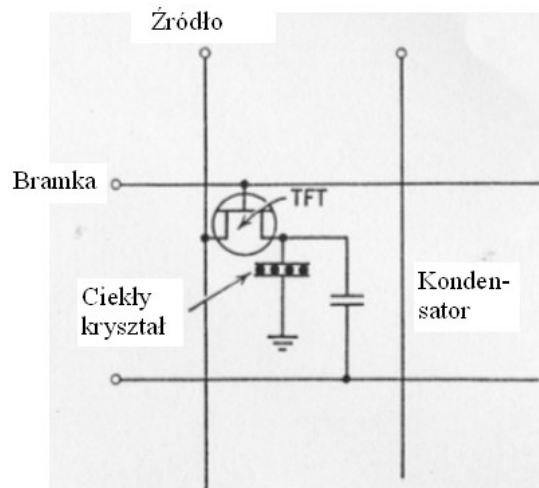
Jeśli do warstwy ciekłokrystalicznej za pomocą przezroczystych dla światła elektrod zostanie przyłożone pole elektryczne, to molekuly ciekłego kryształu ulegają reorientacji od homogenicznej skręconej do homeotropowej. Taka warstwa traci swoje właściwości skręcania płaszczyzny polaryzacji światła i do analizatora dochodzi światło o polaryzacji prostopadłej do kierunku polaryzacji analizatora. Światło to zostaje zatrzymane przez niego, a obserwator widzi na displeju pole czarne. Tak więc w opisanym displeju TN możemy uzyskać czarne symbole (w miejscu gdzie jest przyłożone pole elektryczne) na jasnym tle - displej pracuje w tzw. modzie pozytywowym.

Opisany tutaj mechanizm działania przetwornika (displeja) ciekłokrystalicznego pociąga za sobą zarówno skutki pozytywne, jak i negatywne. Te pozytywne związane są z możliwością przełączania stanów displeja niewielkimi prądami i napięciami. Negatywne wynikają z „łagodnej” statycznej charakterystyki elektrooptycznej, utrudniającej adresowanie multipleksowe ze względu na stosunkowo długie czasy przełączania oraz znaczący wpływ temperatury na parametry ciekłego kryształu. Widać to wyraźnie zwłaszcza w pobliżu temperatur bliskich przejściom fazowym, gdzie zmiany te są znaczące i sięgają nawet 30÷40% wartości nominalnych. Ważną cechą charakteryzującą możliwość pasywnego adresowania multipleksowego jest stromość statycznej charakterystyki

elektrooptycznej oraz tzw. „parametr progów”. Dostępne dobre mieszaniny ciekłokrystaliczne pozwalają na budowę displeja z superskręconego nematyka (STN - *Super Twist Nematic*), wykorzystując efekt TN o multipleksie ~64÷100 razy

i ekranów STN o multipleksie dwukrotnie większym. To wszystko dodatkowo jest ograniczone poziomem kontrastu. Tak więc, podsumowując powyższe rozważania, widać wyraźnie, że ciekłe kryształy w prostych displejach mogą być stosowane co najwyżej w przyrządach alfanumerycznych i prostych graficznych. Monitory większe -  
video

i komputerowe wykorzystują tak zwaną matrycę aktywną tranzystorów - TFT [5, 6], czyli wielkowymiarowy układ scalony, w którym każdemu pikselowi obrazu jest przyporządkowany tranzystor polowy lub układ diod sterujących tym punktem (rys. 5). Zatem wszystkie problemy adresowania związane z właściwościami ciekłego kryształu w tym przypadku przejmują na siebie aktywna struktura scalona.



Rys. 5. Schemat budowy displeja ciekłokrystalicznego adresowanego matrycą aktywną

Szczególne „problemy” dotyczą budowy barwnych displejów. Displej ciekłokrystaliczny w najogólniejszym przypadku działa bowiem jak „żaluzja” odsłaniająca (lub zasłaniająca) wybrane pola. Tak więc dzieląc punkty obrazu na trzy pola (czerwone, niebieskie i zielone) oraz odpowiednio modulując stopień przyciemnienia „żaluzji”, możliwe staje się uzyskanie obrazu w pełni barwnego [7]. W przypadku displejów ciekłokrystalicznych dodatkowym problemem jest to, że wiele efektów jest skutkiem zmiany dwójłomności warstwy, a zatem nie uzyskujemy czysto czarno-białego przełączenia, a obraz podbarwiony. A zatem rzeczywisty monitor musi zawierać „warstwy kompensujące” albo w postaci dodatkowego nieprzełączanego displeja, albo w postaci folii. To wszystko - matryca aktywna, dodatkowe filtry, warstwy kompensujące zdecydowanie wpływają na cenę wysokiej klasy monitorów ciekłokrystalicznych, które ciągle są droższe od lamp CRT.

## Displeje na elektroluminescencyjnych diodach organicznych

Ważny etap w badaniach materiałów organicznych dla elektroniki nastąpił po odkryciu przewodnictwa elektrycznego materiałów organicznych [8, 9]. Historia podstawowych odkryć z zakresu elektroluminescencji z materiałów organicznych została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. Historia odkryć z zakresu organicznych materiałów elektroluminescencyjnych

Rok	Autor	Uzyskane wyniki
1963	Pope [10]	elektroluminescencja w kryształach antracenu
1987	Tang i Van Slyke [11]	dwuwarstwowy organiczny LED
1990	Burroughes [12]	jednowarstwowy polimerowy LED
1993	Greenham [13]	dwuwarstwowy polimerowy LED

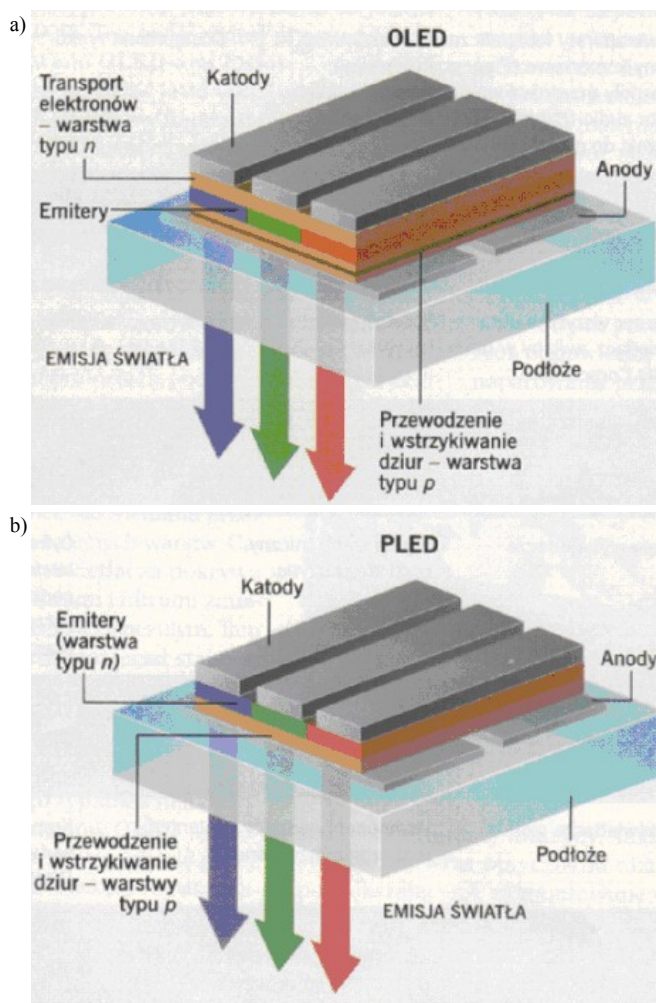
Jak widać z przedstawionych danych, naukowcy od ponad 40 lat interesują się elektroluminescencją w dwu grupach związków organicznych: warstwami złożonymi z małych molekuł oraz związkami makromolekularnymi (polimerami) [14].

Pierwsze odkrycia elektroluminescencji z materiałów organicznych i badania prowadzone w latach 60. nie rokowały większych nadziei na ich praktyczne wykorzystanie. Dopiero publikacja zespołu Kodaka (Tang i Van Slake [11]), opisująca emisję z dwuwarstwowej struktury chelatowych związków glinu: soli 8-hydroksychinolini glinu(III) ( $Alq_3$ ), struktury przypominającej diodę *p-n*, spowodowała przełom w zainteresowaniu tymi materiałami. Zasadniczą przyczyną tego stanu był otrzymany duży współczynnik emisji, przekraczający odpowiednie uzyskiwane w klasycznych strukturach nieorganicznych. Dwa typy przetworników LED z materiałów organicznych zarówno małowymolekularne diody LED (OLEDs), jak i polimerowe diody LED (PLEDs) są zbudowane i działają zgodnie z takimi samymi zjawiskami fizycznymi spowodowanymi połączeniem dobrych półprzewodników: dziurowego i elektronowego. Wówczas z obszaru granicznego (złącza) można uzyskać emisję fotonów. Schematycznie budowa ich została przedstawiona na rysunku 6. W obu przypadkach występuje elektroda ITO, która ze względu na dużą wartość pracy wyjścia jest dobrym emiterym dziur, katoda jest metaliczna i pełni rolę emitery elektronów, natomiast „aktywna” warstwa z materiału organicznego ma grubość około 140 nm. Po przyłożeniu napięcia do wyświetlacza OLED (rys. 6a) lub PLED (rys. 6b) z jego struktury wydobywa się kolorowa poświata. Dziury (ładunki dodatnie) z warstwy typu *p* i elektrony z warstwy typu *n*, spotykając się ze sobą w warstwach aktywnych, powodują emisję fotonów odpowiadających określonej długości fali. Zależy ona od związku użytego w warstwie aktywnej.

Bardziej złożona jest struktura OLED. W tym przypadku pierwszą warstwą nałożoną na elektrodę ITO jest cienka (15÷20 nm) warstwa buforująca lub wstrzykująca dziury. W pierwszych rozwiązaniach była ona wykonywana

z *N*-naftylo-*N'*-fenylobenzydyny o grubości 50÷60 nm i spełniała rolę warstwy transportującej dziury. Właściwa warstwa emitująca światło ma grubość 35÷40 nm i jest wykonana z  $Alq_3$  domieszkowanego organicznym barwnikiem - w rozwiązaniach prototypowych była nim kumaryna 54.

Następna warstwa wykonana z niedomieszkowanego  $Alq_3$  o grubości 35÷40 nm jest wykorzystywana jako transportująca elektrony i buforująca - izolująca warstwę emitującą od metalicznej katody.



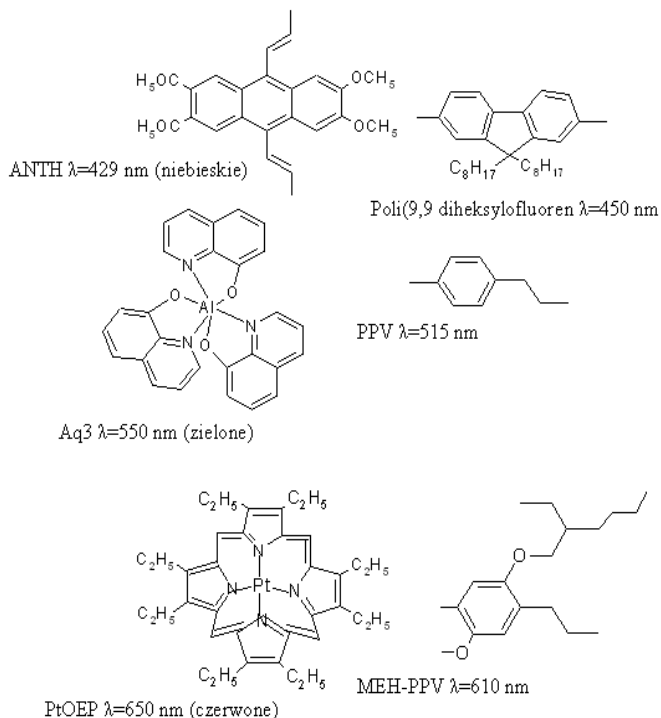
Rys. 6. Schemat struktur displejów elektroluminescencyjnych na materiałach organicznych: a) OLED, b) PLED

Struktura PLED jest prostsza i w przybliżeniu składa się z dwóch warstw organicznych nałożonych na elektrody ITO; pierwszej z poliditlenku tiofuranu (PEDOT), spełniającej rolę transportera dziur, oraz drugiej PPV, formowanej na drodze polimeryzacji. Również w tym przypadku całkowita grubość warstw organicznych wynosi około 140 nm.

W przypadku diod OLED materiały tworzące złącze *p-n* są różnymi związkami chemicznymi. Między nimi ma miejsce oddziaływanie, w którym biorą udział ich orbitale molekularne (MO): najwyższy obsadzony (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) donora elektronów i najniższy

nieobsadzony (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - akceptor elektronów. To oddziaływanie prowadzi do powstania złącza *p-n*, w którym zachodzi rekombinacja elektron-dziura. Jej skutkiem jest emisja światła.

W diodach OLED poziomy HOMO i LUMO są formowane z pasm struktury planarnej. Wykorzystywane są wiązania  $sp^2$  i  $\pi$  (podwójnych wiązań pomiędzy atomami węgla), które dają wkład do poziomów HOMO i LUMO interesujących z punktu widzenia działania diod OLED i PLED. Wszystkie materiały wykorzystywane w budowie diod OLED mają dużą ilość sprzężonych wiązań podwójnych. Prototypem takich związków jest benzen, tak więc większość związków praktycznie wykorzystywanych zawiera również struktury benzoidalne. Poza tym istnieją jeszcze dwie bardzo ważne różnice pomiędzy diodami LED i OLED. Ze względu na mniejszą przenikalność elektryczną materiału organicznego para elektron-dziura ma większą energię wiązania, skutkiem tego jest z jednej strony małe pochłanianie emitowanego światła, z drugiej zaś jest to powodem, że tylko jeden na cztery ekscytyny jest formowany w stanie singletowym, z których następować mogą przejścia radiacyjne. Druga różnica wynika z faktu, że w materiałach organicznych nie ma wolnych (niesparowanych) wiązań występujących w polikryształach lub nieidealnych monokryształach. Nie ma więc obawy o stany powierzchniowe, a więc i potrzeby otrzymywania organicznych monokryształów. Materiały do budowy diod OLED powinny charakteryzować się łatwym wstrzykiwaniem zarówno dziur, jak i elektronów, ale jednocześnie zapobiegać zubożeniu ładunków przy przejściu nośników przez całą strukturę. Każdy ładunek, który przechodzi przez całą strukturę bez rekombinacji, reprezentuje energię strat. Struktury (budowa) typowych związków organicznych używanych do budowy diod OLED przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Przykładowe struktury związków organicznych używanych w diodach OLED

Należy jednak podkreślić, że przedstawione na rysunku 7 związki organiczne są przykładowymi i naukowcy mają do wyboru kilkadziesiąt razy więcej materiałów niż w przypadku konstrukcji diod nieorganicznych. Wydajność kwantowa typowych obecnie wykorzystywanych struktur OLED wynosi 5-6% przy teoretycznej ~8%. Jest to znacznie więcej niż dla diod LED. Sprawność dla jasności ~100 cd/m<sup>2</sup> jest uzyskiwana na poziomie: 12 lm/W dla diod OLED oraz 20 lm/W dla diod PLED.

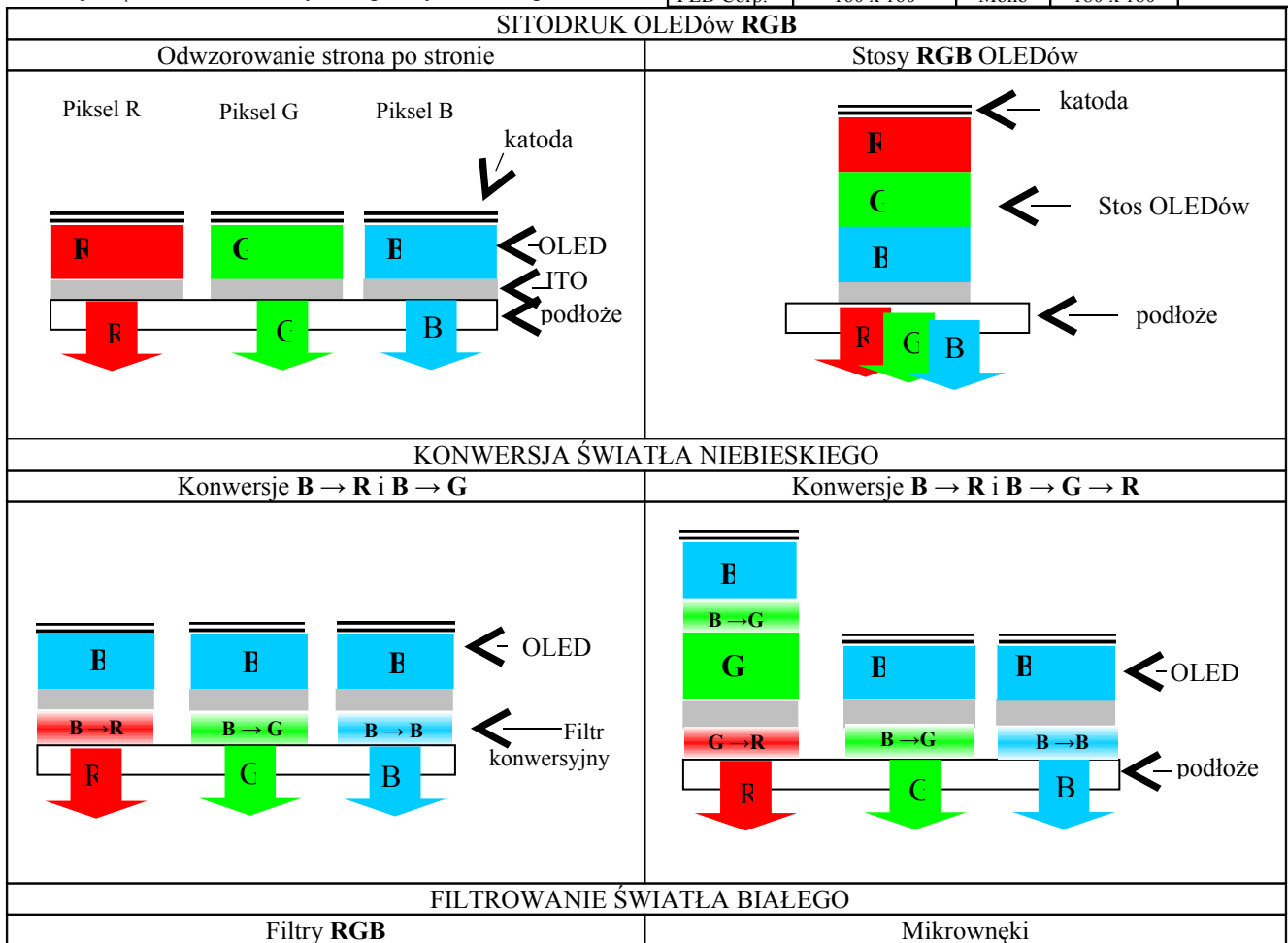
Wcześniej opisanymi właściwościami czynią z diod OLED rozsądną kandydaturę do wykorzystania w budowie displejów o różnej pojemności. Charakteryzują się one bowiem dużą jasnością i wysokim kontrastem, krótkimi czasami przełączania (rzędu pojedynczych mikrosekund) oraz szerokim kątem dobrego widzenia obrazu. Do tych wszystkich cech pozytywnych należy dodać sygnalizowaną wcześniej wysoką sprawność oraz łatwość kontrolowania szarości obrazu. Największą obecnie trudnością występującą przy wykorzystywaniu diod OLED do budowy displejów - zwłaszcza tych o większych pojemnościach jest niekompatybilność konwencjonalnej fotolitografii stosowanej dla elektrod i materiału aktywnego. W monitorze ma miejsce złożenie warstw metalicznych i półprzewodnikowych oraz organicznych warstw aktywnych. A zatem najczęściej oddzielnie (w innym układzie) są wykonywane procesy fotolitografii elektrod, w innym zaś układzie obróbka warstw organicznych [13]. Dodatkowym problemem jest to, że większość materiałów aktywnych oraz transportujących jony jest czułych na wilgoć i pod jej wpływem ulega degradacji. Tak więc wewnątrz displeja musi znaleźć się również miejsce na materiał higroskopijny, zawierający np. tlenek baru lub wapnia.

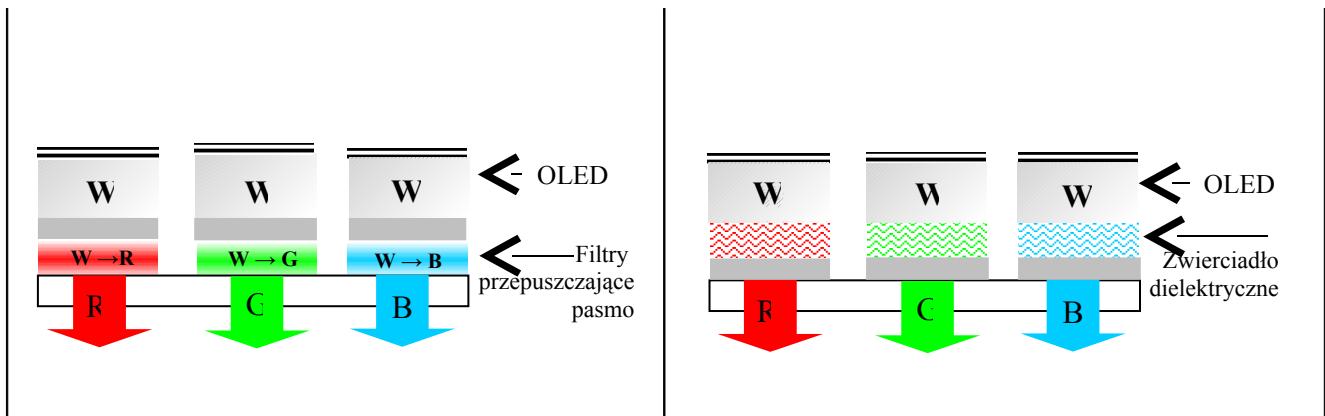
Ze względu na duży współczynnik prostowania, czyli stromą statyczną charakterystykę elektrooptyczną, materiały organiczne nadają się do konstrukcji dysplejów matrycowych adresowanych pasywnie. Nawet przy stosowaniu napięć adresujących o stosunku 2:1 efekt krzyża jest niewielki. (Taki układ napięć adresujących dla wcześniej omawianych LCD pozwala na zaadresowanie ekranu o zaledwie kilkunastu pikselach.) Jedynym więc ograniczeniem liczby adresowanych wierszy jest potrzeba utrzymania średniej jasności włączonego punktu obrazu na pewnym rozsądnym poziomie. Ponieważ  $L_{sr} = L_{pik}/N$  (gdzie  $N$  = liczba scalonych wierszy), wyznacznikiem maksymalnego dopuszczalnego multipleksu jest maksymalna możliwa do uzyskania luminancja  $L_{pik}$ . Obecnie zależy ona praktycznie od poziomu

napięć adresujących. W rzeczywistości granica ta to multipleks 120 razy, czyli dysplej o 240 wierszach. W tabeli 2 zestawiono parametry aktualnie produkowanych diod OLED adresowanych pasywnie.

Tabela 2. Dyspleje OLED adresowane pasywnie (dane firmowe)

Producent	Pojemność	Barwa	Wymiary piksela [µm]	Wymiary dyspleja
Pioneer	64 x 256 320x240x(3) QVGA	Mono Kolor	340 x 300	5" 10"
Idemitsu	320 x 240 x 3	Kolor	110 x 330	
Kosan	320x480x3 VGA	Kolor	110 x 330	
FED Corp.	160 x 160	Mono	180 x 180	





Rys. 8. Sposoby uzyskiwania zobrazowania barwnego w diodach OLED [15]

Wykorzystanie matrycy aktywnej, czyli wielkowymiarowego układu scalonego, do adresowania dyspleja pozwala na uniezależnienie się od problemu średniej luminancji, każdy piksel jest praktycznie cały czas zasilany, gdy jest w stanie włączonym. W tym miejscu należy podkreślić, że wykorzystanie matrycy aktywnej poza korzyściami w samym adresowaniu pozwala również na złagodzenie wymagań dotyczących dokładności formowania pikseli z materiału aktywnego. W tabeli 3 zestawiono parametry dysplejów adresowanych matrycą aktywną.

Tabela 3. Dyspleje organiczne LED adresowane matrycą aktywną (dane firmowe)

Producent	Pojemność	Wymiar piksela [ $\mu$ m]	Technologia matrycy	Technologia materiału aktywnego
FED Corp.	VGA	24 x 24	Mono Si 2 tranzystory/ piksel	OLED
Sarnoff, Kodak, Plenar	¼ VGA	125 x 125	Poli Si	OLED
Seiko-Epson	800 x 234	52 x 133	Poli Si	PLED

Diody OLED i PLED adresowane matrycą aktywną wykonaną z monokryształu krzemu są bardzo dobrym rozwiązaniem dla mikrodisplejów. Niskie napięcie adresujące dysplejów oraz niski koszt krzemu są zasadniczymi zaletami jego wykonania. Mikrodisplej wykonany w oparciu o diody OLED, jako aktywny z materiału o dużej sprawności przetwarzania energii elektrycznej na światło, pozwala na około 4-krotne zmniejszenie poboru energii w stosunku do innych technik (np. klasycznych EL lub ciekłokrystalicznych, które wymagają podświetlenia). Kolejną zaletą jest szeroki kąt dobrego widzenia obrazu.

**Problemy zobrazowania barwnego.** Generalnie są dwa sposoby uzyskania zobrazowania barwnego z użyciem:

- białego emitera i filtrów barwnych,
- niebieskiego emitera i warstw (barwników) reemitujących,
- trzech różnych emiterów.

Sposoby uzyskiwania zobrazowania barwnego w diodach OLED pokazano na rysunku 8 [15].

Rozwiązanie pierwsze jest potencjalnie prostsze i pozwala na wykorzystanie doświadczeń i technologii opracowanych dla LCD i kamer CCD. Wadą jest natomiast pochłanianie przez filtry 2/3 światła, co znacznie ogranicza zalety wykorzystania diod OLED. W rozwiązaniu drugim (opracowanym przez KODAK i Idemitsu Kosan) wykorzystuje się niebieski emiter, a w miejscu filtrów pojawiają się warstwy pochłaniające światło niebieskie i reemitujące odpowiednio światło zielone i czerwone. Oczywiście najwydajniejszą techniką uzyskania obrazu barwnego jest wykorzystanie trzech niezależnych emiterów. W tym przypadku pojawia się jednak, na razie nierozwiązany, problem naniesienia matrycy barwnych emiterów. Dla dysplejów o dużych rozmiarach piksela w technologii dysplejów OLED wykorzystuje się w tym celu naparowywanie przez maskę, a dla dysplejów PLED nadruk.

Firma Sharp zademonstrowała zdjęcia na 12-calowym monitorze, wykonanym z dysplejów OLED z matrycą pasywną. Według relacji osób, które widziały go w akcji, obraz na tym monitorze był bardzo ostry i doskonale płynny. Monitor ten jest zadziwiająco cienki - jedynie 1/4 cala. Jest tak, ponieważ nie potrzebuje on podświetlenia w przeciwieństwie do wyświetlaczy LCD. Oznacza to również dłuższy czas życia mobilnych urządzeń wyposażonych w ekrany OLED. W dysplejach 'fullcolor' z pasywną matrycą PLED charakterystyka diody umożliwia wysokie multipleksowanie tych dysplejów, ale ogranicza je z powodu obniżenia jakości obrazu. Przez skanowanie linii wystarczająco szybko (ok. 60 obrazów na sekundę) oko będzie rejestrować (całkować) całe światło, jak to się dzieje, kiedy patrzmy na ekran telewizora z kineskopem CRT.

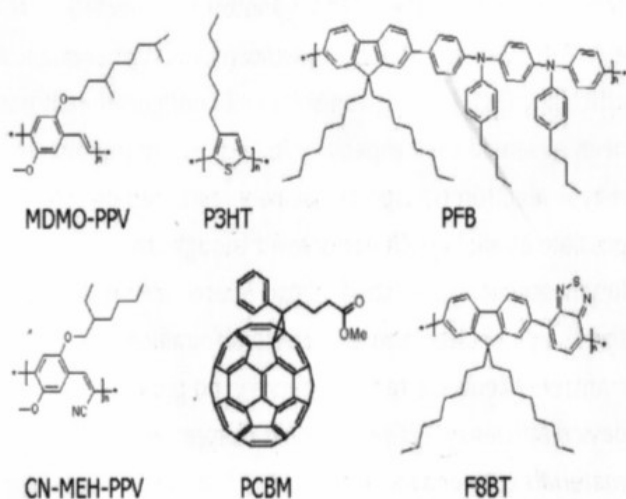
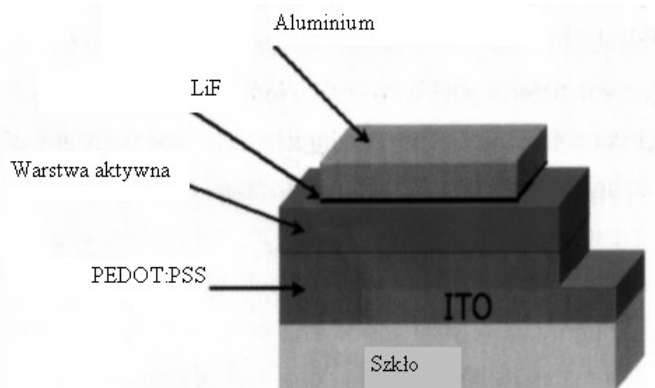
Firma Seiko Epson zastosowała opatentowaną technologię, wykorzystującą nadrukowanie warstw organicznych na duże podłoża TFT. Rezultatem tego jest prototyp dyspleja OLED o wymiarach 40 cali i o pełnych barwach (fullcolor - 26 000 kolorów). Ta technologia może również obniżyć koszty produkcji mniejszych dysplejów OLED.

### Organiczne diody fotowoltaiczne

Obiektem przeglądu zamieszczonego w tym rozdziale będą konstrukcje diodowe wykonane z materiałów organicznych, głównie stosowane jako ogniwa słoneczne.



Przykładowa fotodioda wraz ze schematami używanych polimerów jest pokazana na rysunku 9.



Rys. 9. Schemat organicznej fotodiody oraz struktur chemicznych polimerów często stosowanych jako warstwy aktywne [16]

W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie ogniwami słonecznymi, co spowodowało rozwój badań w tym zakresie, głównie w poszukiwaniu tańszych i wydajniejszych rozwiązań. Dotychczasowe wyniki badań wykazują, iż w zakresie konstrukcji ogniw słonecznych z materiałów organicznych pojedyncze warstwy organiczne nie spełniają stawianych wymogów przed takimi ogniwami. Przyczyną są niskie wydajności kwantowe, mała absorpcja w zakresie promieniowania słonecznego, mała ruchliwość nośników oraz niestabilność ogniw. Dotychczas opracowano wiele rozwiązań częściowo usuwających powyższe mankamenty. Ujmując problem ogólnie, te rozwiązania poszły w kierunku syntezy nowych materiałów, stosowaniu odpowiednich kombinacji nowych materiałów, poprawy uporządkowania ułożenia molekuł w warstwie, polepszenia kontroli procesu technologicznego.

W celu uzyskania zadowalających wyników w zakresie działania ogniw słonecznych niezbędne jest spełnienie następujących warunków:

- 1) wytworzenie w diodzie silnego pola elektrycznego w celu rozerwania wiązania w ekscytonie,
- 2) mała ruchliwość nośników w materiałach organicznych powoduje konieczność stosowania bardzo cienkich warstw, co jednak limituje absorpcję światła i wpływa na redukcję fotoprądu,
- 3) w bardzo cienkich warstwach należy uwzględniać zjawisko interferencji,
- 4) z powodu procesu hoppingu fotoprąd jest czuły na zmiany temperatury.

### Typy ogniw słonecznych z materiałów organicznych

**Homozłącze.** Najprostszą konstrukcją fotoogniwa jest warstwa organiczna zawarta między dwiema metalowymi warstwami o różnych pracach wyjścia. Typowo rolę jednego metalu odgrywa ITO, który jest przewodzący, a jednocześnie przezroczysty dla światła słonecznego. Drugą elektrodą jest metal o małej pracy wyjścia, taki jak: Al, Ca lub Mg. Dzięki różnicy prac wyjścia ITO i metalu wytwarza się w warstwie organicznego materiału pole elektryczne. Nie jest to rozwiązanie optymalne, gdyż pole to wywołuje dryf nośników, lecz nie jest ono wystarczające do rozerwania wiązania ekscytonu, co następuje dopiero na styku z metalem. Z powodu tego, że droga dyfuzji ekscytonu jest mała, te ogniwa wykazują niską wydajność kwantową, mniejszą niż 1%, oraz współczynnik konwersji mocy mniejszy niż 0,1%. W ogniwach nieorganicznych natomiast wydajność kwantowa wynosi od 80 do 90% [16].

**Heterozłącza.** Większość rozwiązań ulepszających parametry organicznych fotoogniw korzysta z tzw. heterozłącza donorowo-akceptorowego. Wykorzystuje się tu fakt, iż na styku dwóch różnych materiałów, z powodu różnicy w powinowactwach elektronowych i potencjałach jonizacyjnych, pojawia się silne pole elektryczne wystarczające do rozerwania ekscytonu, a także do rozdziału nośników dodatnich i ujemnych.

Bardzo obiecujące są wyniki badań tzw. heterozłącza dyspersyjnego, które wytwarza się w obszarze styku mieszaniny dwóch materiałów w postaci blendy. Zwykle są to materiały o przeciwnych typach przewodnictwa  $n$  i  $p$ . Grubość blendy powinna być mniejsza od drogi dyfuzji ekscytonów. Ekscyton może być generowany przez światło w materiale typu  $n$  lub  $p$ , następnie dociera do obszaru blendy i jest rozerwany. Blenda spowodowała wzrost wydajności kwantowej do około 6÷8%, co więcej, zastosowanie pochodnej fullereny  $C_{60}$  do polifenylowinyleny (PPV) podwyższyło ten współczynnik aż do 29% [16]. W tym przypadku fragment  $C_{60}$  działa jako składnik transportujący elektrony. Za udane rozwiązania także można uważać heterozłącza polimeru zawierającego nieorganiczne nanokryształy z organicznymi barwnikami.

Donorowo-akceptorowe heterozłącze wykonane z materiałów organicznych powinno zawierać zarówno wzbudzony stan LUMO, jak i stan podstawowy HOMO materiału donorowego, leżący na poziomach wyższych niż materiału akceptorowego. Wtedy sytuacja jest odpowiednia

na wytworzenie ekscytonu i jego dysocjacji po osiągnięciu warstwy rozgraniczającej te materiały. W celu wywołania wydajnego fotoprądu niezbędny jest rozdział nośników przed ich rekombinacją po zaabsorbowaniu fotonu oraz ich przemieszczenie do kontaktów, co powinno przeważać nad rekombinacją w obszarze interfejsu.

Najlepsze parametry diod fotowoltaicznych zanotowano w pracach opublikowanych po 2000 roku. Z oceny autorów wynika, że są to:

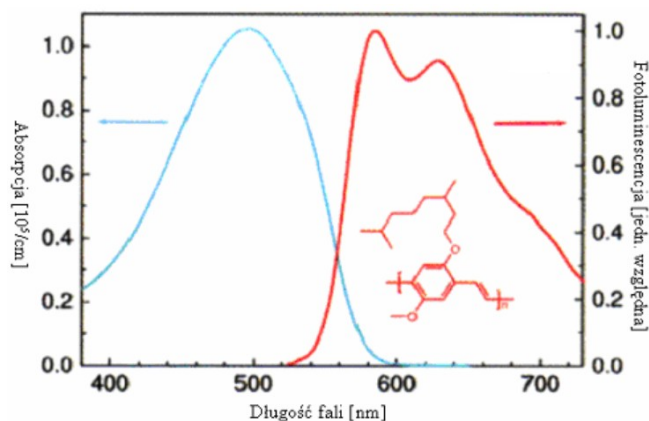
- 1) fotodiody wykonane z domieszkowanego kryształu pentacenu. Wykazują one dużą ruchliwość elektronów, co umożliwia wykonanie udanych fotodiod Schottky'ego, a także złączy *p-n*;
- 2) planarne heterozłącza naporowanych próżniowo materiałów o małych molekułach. Struktury składają się z 4 warstw, w tym o szerokiej przerwie energetycznej do transportu dziur i elektronów;
- 3) blendy pochodnych PPV i różnych fulerenów. Kombinacje tych materiałów były często badane i stwierdzono, że w wyniku absorpcji fotonu w polimerze elektron przechodzi do fulerenu, generując fotoprąd. Stwierdzono znaczną poprawę parametrów po zastosowaniu toluenu zamiast chlorobenzenu jako rozpuszczalnika. Osiągnięto wydajność kwantową ponad 50% i współczynnik konwersji mocy 2,5%;
- 4) ogniwa słoneczne sensybilizowane barwnikami (*DSSC - Dye Sensibilized Solar Cell*) są najbardziej obiecujące spośród złożonych struktur składających się zarówno z organicznych, jak i nieorganicznych materiałów. W *DSSC* są użyte 3 aktywne materiały: organiczny barwnik jako absorber światła, warstwa nanokrystalicznego tlenku metalu jako transporter elektronów oraz ciekły lub stały transporter dziur (HTM). Uzyskano 2,5% konwersję mocy [16].

Reasumując dotychczasowe osiągnięcia w konstrukcji organicznych ogniw słonecznych, należy stwierdzić, że chociaż wartość ich napięcia obwodu otwartego nie budzi zastrzeżeń, to zarówno fotoprąd, jak i współczynnik wypełnienia mają wartości znacznie poniżej uzyskiwanych w ogniwach nieorganicznych. Mniejszy fotoprąd jest wynikiem słabszej absorpcji, gorszej generacji fotoprądu i transportu, a współczynnik wypełnienia wynikiem gorszego transportu nośników jak i rekombinacji. Zatem dalsze prace badawcze powinny iść w kierunku polepszenia tych parametrów.

### Lasery z polimerów

Polimery zwykle są to długie łańcuchowe molekuly zawierające powtarzający się element. Najprostszym przykładem jest polietylen (powszechnie stosowany między innymi jako opakowanie). Właściwości półprzewodnikowe pojawiają się, gdy utworzymy powtarzający się elementy skoniungowane (sprzężone), tzn. gdy kolejne elementy uporządkowane liniowo mają na przemian pojedyncze i podwójne wiązanie. Orbitale  $\pi$  przenikają się, umożliwiając przemieszczanie się elektronów wzdłuż łańcucha. Widma

emisyjne i absorpcyjne często badanych polimerów pokazano na rysunku 10 [17].



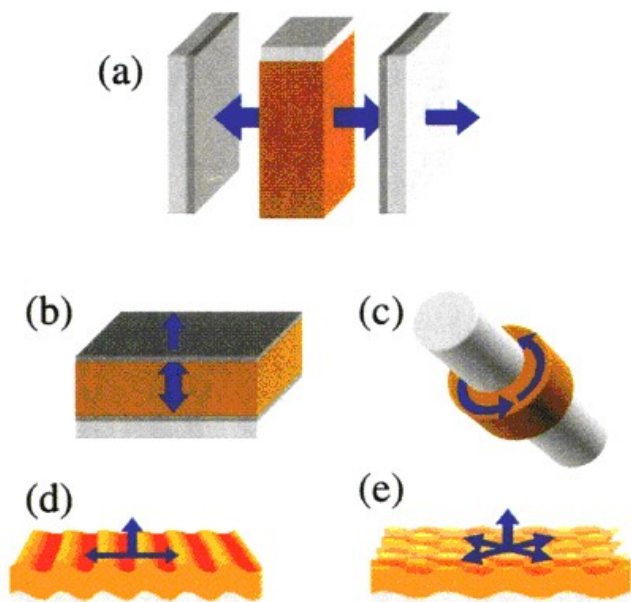
Rys. 10. Widma oraz struktura polimeru OC1C10-PPV [17]

Jest wiele polimerów mających zdolność emisji światła. Można to uzyskać przez naświetlanie polimeru, wywołując fluorescencję lub elektrycznie przykładając napięcie do polimerowej diody. Atrakcyjność polimerów jako laserów polega na emisji przez nie światła w zakresie widma widzialnego. Widma absorpcyjne ich są dobrze rozdzielone od widma fluorescencji, co powoduje stosunkowo słabą absorpcję światła emitowanego. Wiele konwencjonalnych laserów ma niepożądaną silną absorpcję światła emitowanego. Dodatkowo istnieją znane metody zmiany barwy emitowanego światła w konstrukcjach z polimerami. Najczęściej spotykaną konfiguracją laserów jest taka, która umożliwia uzyskanie wzmocnienia promieniowania dzięki dwóm zwierciadłom tworzącym rezonator, jak na rysunku 11. Dzięki temu, że światło odbija się wielokrotnie od równoległe ustawionych zwierciadeł, przechodząc przez polimer, uzyskuje się wzmocnienie promieniowania. Jedno zwierciadło odbija większość promieniowania, lecz część przepuszczając daje wiązkę laserową. Pierwszy polimerowy laser zademonstrowano w 1992 roku. Polimer był w postaci roztworu, po części ze względu na większą fluorescencję (niż ciała stałego).

Wykazano, iż zamiast zwierciadeł można wytwarzać odpowiednią strukturę periodyczną wyżłobioną w polimerze, odgrywającą rolę podobną do siatki dyfrakcyjnej. Jest to struktura precyzyjna, a odległości między wypukłościami są rzędu długości fali. Tego typu konstrukcje laserów zwą się laserami o rozłożonym sprzężeniu zwrotnym. Istnieją doniesienia o możliwości obniżenia kosztów wykonania takiej struktury m.in. przez odciskanie za pomocą wzorcowego stempla, wykonywane na zmiękczonym termicznie polimerze.

Uciążliwość większości laserów polimerowych jest konieczność ich pompowania przy użyciu kosztownych laserów o dużej mocy. Spowodowane to jest wysoką energią progową niezbędną do osiągnięcia efektu laserowego. Istnieje konieczność dalszych badań zjawiska laserowego w polimerach, żeby ten próg obniżyć. Ostatnie doniesienia w tym zakresie informują o znacznym obniżeniu progów

zjawiska laserowego. Rozwiązania w tym zakresie polegały na skonstruowaniu lasera polimerowego (MEH-PPV) pompowanego za pomocą lasera o wymiarach pudełka do zapalek. Wzór obrazu emisyjnego jest typowy dla struktury DFB uzyskanej przy pompowaniu znacznie powyżej progu. Przy mniejszych mocach pompowania jedynie emitowany jest centralny fragment.



Rys. 11. Schemat różnych rezonatorów laserów polimerowych [17]. (a) Roztwór polimeru w kuwecie z konwencjonalnym dwuzwierciadlanym rezonatorem. (b) Planarna mikrownęka z warstwą polimeru między dwoma zwierciadłami. (c) Rezonator o wymiarach mikrometrowych złożony z włókna krzemowego pokrytego warstwą polimeru. (d) Polimer z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym. (e) Polimerowy laser z dwuwymiarową siatką dyfrakcyjną

Z punktu widzenia zastosowań lasery organiczne pompowane elektrycznie zamiast laserowo są najlepszym rozwiązaniem. Zamiast dodatkowego lasera można otrzymać pobudzenie za pomocą baterii. Z uwagi na małą ruchliwość nośników oczywistą trudnością jest spowodowanie przepływu przez materiał organiczny prądu o wystarczająco dużej gęstości, niezbędnego do przekroczenia progu zjawiska laserowego. Jest on znacznie niższy w typowych diodach POLED. Istnieją doniesienia o próbach stosowania diod POLED oraz pompujących laserów GaN. Zadowolających wyników dotychczas nie zanotowano, chociaż pojawiają się interesujące rozwiązania.

### Cienkowarstwowe tranzystory polowe na półprzewodnikach organicznych

Era tranzystorów rozpoczęła się od wynalazku dokonanego przez Shockleya, Bardeena i Brattaina w 1947 roku. W następnych latach mikroelektronikę zdominowały tranzystory wykorzystujące efekt polowy (FET - *Field Effect Transistor*). Są one podstawowymi elementami takich urządzeń, jak wzmacniacze oraz obwody logiczne, jak sumatory, przekaźniki, bramki logiczne, pamięci, obwody

zintegrowane i mikroprocesory. Do 1986 roku wytwarzano, ulepszano i badano różne rodzaje tranzystorów, których aktywnym elementem były różne półprzewodniki nieorganiczne. Dominował przy tym krzem.

Od 1986 roku po publikacji Tsumury [18], omawiającej pracę pierwszego tranzystora polowego z półprzewodnikiem organicznym jako aktywnym elementem, rozpoczął się okres intensywnych badań tego tranzystora. Ten typ tranzystorów nosi nazwę OTFFET (*Organic Thin Film Field-Effect Transistor*) lub w skrócie OTFT. Od tego momentu nastąpił gwałtowny wzrost liczby prac mówiących o zastosowaniu organicznych półprzewodników w: papierze elektronicznym, sensorach, elementach pamięci. W przypadku OTFT nie należy oczekiwać wyparcia konwencjonalnych nieorganicznych tranzystorów, które wykazują dużą szybkość działania. Jednak OTFT mają potencjalne możliwości odgrywania znaczącej roli w niektórych produktach, gdzie mogą być wykorzystane ich unikalne właściwości. Do nich można z całą pewnością zaliczyć elektroniczne czasopisma, tanie oznaczniki towarów, umożliwiające ich kontrolę, oraz wielkowymiarowe giętkie dysплеje. Często są rozważane także inne obiecujące zastosowania.

**Zasady pracy OTFT oraz materiały.** Podobnie jak jego nieorganiczny poprzednik, OTFT ma trzy główne elektrody: napięcie jest przyłożone do bramki, które wywiera wpływ na natężenie prądu płynącego przez kanał między źródłem a drenem. W tradycyjnym tranzystorze w obszarze słabo domieszkowanego Si lub złożonego z pierwiastków grup III-V (takich jak GaAs), pod wpływem napięcia bramki, tworzy się w pobliżu izolatora bramki obszar wzbogacony w nośniki mniejszościowe. Wytwarza się tam warstwa inwersyjna, która jest kanałem przewodzącym prąd między źródłem a drenem. W OTFT natomiast kanałem jest warstwa półprzewodnika organicznego o typie  $n$  lub  $p$ . W tym przypadku nie jest wytwarzana warstwa inwersyjna, a prąd płynący między źródłem a drenem jest prądem ładunków większościowych. Ta podstawowa różnica jest związana z występującą różnicą w mechanizmach transportu nośników ładunku. Podczas gdy w Si czy GaAs elektrony poruszają się w kwaziągłych energetycznie pasmach, w słabiej uporządkowanych półprzewodnikach organicznych dominuje zjawisko hoppingu między dyskretnymi, zlokalizowanymi stanami indywidualnych molekuł. Niejednorodności oraz domieszki powodują zmiany w strukturze energetycznej, co decyduje o przewodnictwie elektrycznym materiału.

Wśród wielu badanych konfiguracji OTFT wyróżniamy dwie umownie zwane: z kontaktami u góry i kontaktami u dołu. Pierwsza oznacza wykonanie elektrod źródła i drenu na uprzednio naniesionej warstwie organicznej, druga polega na wykonaniu tych kontaktów na podłożu, a następnie naniesieniu na nie warstwy organicznej. Na rysunku 12 przedstawiono obie konstrukcje.

Cienką organiczną warstwę zwykle nanosi się w OTFT metodą naporowania lub z roztworu. Naporowanie w próżni stosuje się do materiałów z małymi molekułami, metoda ta jest stosunkowo kosztowna, lecz warstwy są lepiej uporządkowane, wykazują zwiększone ruchliwości

nośników. Do otrzymywania takich warstw używano oligotiofenu i pochodnych oligofluorenu, metaloftalocyanin i acenów (pentacen i tetracen).



**Rys. 12.** Schematy konfiguracji OTFT: a) górnokontaktowe z elektrodami źródła i drenu naporowanymi na warstwę półprzewodnika, b) dolnokontaktowe z półprzewodnikiem organicznym osadzonym na przygotowanych elektrodach źródła i drenu. Gdy bramka jest spolaryzowana ujemnie względem uziemionego źródła, tranzystory TFT pracują w modzie akumulacji nośników, którymi są dziury. Przy niskich  $V_D$  prąd  $I_D$  wzrasta liniowo wraz z  $V_D$  (zakres liniowy). W tym zakresie jest spełnione następujące równanie [19]:

$$g_m = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_a} \right)_{V_G = \text{const}} = \frac{WC_G}{L} \mu V_D$$

$$\text{w którym: } I_D = \frac{WC_G}{L} \mu \left( V_a - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D$$

gdzie:  $L$  - długość kanału,  $W$  - jego szerokość,  $C_G$  - pojemność na jednostkę powierzchni izolatora,  $V_T$  - napięcie progowe,  $\mu$  - ruchliwość, którą można obliczyć z transkonduktancji  $g_m$ .

Badane tranzystory miały struktury przedstawione na rysunku 12. Są to modyfikacje z kontaktami na górze i na dole.

## Wnioski

Materiały organiczne dla elektroniki są obecnie przedmiotem bardzo intensywnych badań nie tylko o charakterze podstawowym, ale również aplikacyjnym. Ciekłe kryształy znajdują bardzo szerokie zastosowanie

organicznego, b) dolnokontaktowe z półprzewodnikiem organicznym osadzonym na przygotowanych elektrodach źródła i drenu

W celu naniesienia warstw z roztworu stosowana jest metoda równomiernego rozprowadzania roztworu metodą wirowania, a także wiele innych technologii. Warstwy dielektryczne są wytwarzane podobnie jak w przypadku półprzewodników organicznych. Są to zwykle dwie metody: naporowanie próżniowo  $\text{SiO}_2$  lub perylenu oraz odparowanie z roztworu poli-4-winylofenolu (PVP).

Bardzo ważną częścią technologii OTFT jest formowanie jego elementów. W celu zredukowania upływności jest niezwykle ważne, aby półprzewodnik był w całości objęty kanałem. Do tego są stosowane zarówno litografia optyczna, jak również metody drukowania. Te ostatnie polegają na uzyskaniu odpowiednich kształtów elementów OTFT metodą nacisku na specjalnie przygotowany atrament przez odpowiednio uformowaną maskę. Sposób podobny jak w drukarkach atramentowych (*ink-jet*) także jest z powodzeniem stosowany. Dodatkowa metoda drukowania przewodzących polimerów polegała na zastosowaniu lasera. Jest to termiczna metoda umożliwiająca uzyskanie rozdzielczości do 5  $\mu\text{m}$ . Pozwala to na uniknięcie używania rozpuszczalnika.

Jednym z przykładów konstrukcji tranzystora organicznego jest OTFT z użyciem pentacenu, wykonanego na szkle Corning, a także na podłożu plastikowym. Jako

w displejach (wyświetlaczach) LCD, ważnych urządzeniach optoelektronicznych.

Ważną grupą są displeje wykorzystujące zjawisko elektroluminescencji - diody elektroluminescencyjne - LED, budowane dotąd z nieorganicznych materiałów (np. GaAs), które ostatnio z powodzeniem są zastępowane przez organiczne półprzewodniki - OLED. Badania niemal już doprowadziły do wymarzonego giętkiego displeja sterowanego matrycą aktywną - z cienkowarstwowymi tranzystorami AMTFT, w której każdy piksel jest sterowany oddzielnym tranzystorem. Konieczne wydaje się zastąpienie ich organicznymi odpowiednikami AMOTFT. Doprowadzenia prądowe powinny być wykonane z giętkich organicznych przewodników.

Ważnymi urządzeniami elektronicznymi są lasery i elementy fotowoltaiczne, które mogą być wykonane z półprzewodników organicznych. Półprzewodniki organiczne wykazują dodatkowo właściwości nieosiągalne dla półprzewodników nieorganicznych, z których najważniejsze to:

- możliwość użytkowania warstw o dużej powierzchni, również na wielu podłożach elastycznych,
- łatwość modyfikacji chemicznej związków organicznych pozwalająca na dostosowywanie ich właściwości do konkretnych urządzeń,
- możliwość stosowania tanich metod przetwórczych,
- możliwość wykorzystania technik zbliżonych do stosowanych w drukarkach atramentowych.

Nowym wyzwaniem dla inżynierii materiałów organicznych jest elektronika molekularna (molektronika).

### Literatura

- [1] Blinov L.M.: Electro-optical and magneto-optical properties of Liquid Crystals. Willey, New York 1983.
- [2] Żmija J., Zieliński J., Parka J. i Nowinowski-Kruszelnicki E.: Displeje ciekłokrystaliczne. Fizyka, technologia, zastosowania. WN PWN, Warszawa 1993.
- [3] Tombling C. i Tillin M.: Synth. Metals, 2001, **122**, 209-214.
- [4] Chigrinov V.G.: ASID'04 Tutorial Notes 2004, 51-157
- [5] Katayama M.: Thin Solid Films, 1999, **341**, 140-147.
- [6] Yeo S.D., Choi H.C., Oh C.H. i in.: SID 03 Digest, 2003, 1196-1199.
- [7] Sabnis R.W.: Display, 1999, **20**, 119-129.
- [8] Rincher C.R. Jr, Chen C.E., Heeger A.C. i Mac Diarmid A.C.: Phys. Rev. Lett., 1982, **48**, 100-104.
- [9] Graja A.: Niskowymiarowe przewodniki organiczne. WNT, Warszawa 1989.
- [10] Pope M. i Swenberg E.C.: [w:] Electronic Processes in Organic Crystals. Clarendon, Oxford 1982.
- [11] Tang C.W. i Van Slyke S.A.: Appl. Phys. Lett., 1987, **51**, 913-915
- [12] Burroughes J.H. i Bradley D.D.C.: Nature, 1990, **347**, 539-542.
- [13] Greenham N.C. i Friend R.H.: [w:] Solid State Physics (eds. H. Ehrenrich i F.A. Spaepen). Academic Press, New York, London 1995, 2-150.
- [14] Hung L.S. i Chen C. H.: Mater. Sci. Eng., 2002, **39**, 143-222.
- [15] van Vaart N.C., Lifka H., Budzelaar F.P.M. i in.: J. SID, 2005, **13**(1), 9-16.
- [16] Sariciftci N.S.: Mater. Today, 2004, **7**(9), 36-40.
- [17] Samuel D.W. i Turnbull G.A.: Mater. Today, 2004, **7**(9), 28-35.
- [18] Tsumura A., Kaezuka H. i Ando T.: Appl. Phys. Lett., 1986, **49**, 1210-1212.
- [19] Rees C., Roberts M., Ling M. i in.: Mater. Today, 2004, **7**(9), 20-27.