

# Междисциплинарный Семинар МГУ "На стыке наук и идей"

## Тема: «Достижения и проблемы современной органической электроники»



Пономаренко С.А.

Химический факультет МГУ

Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН

[ponomarenko@ispm.ru](mailto:ponomarenko@ispm.ru)

[www.ispm.ru/lab8.html](http://www.ispm.ru/lab8.html)

# О чем мы сегодня поговорим?

1. Что такое органическая электроника?
2. Чем органические полупроводники отличаются от неорганических?
3. Преимущества и недостатки органической электроники.
4. Материалы для органической электроники.
5. Устройства органической электроники.

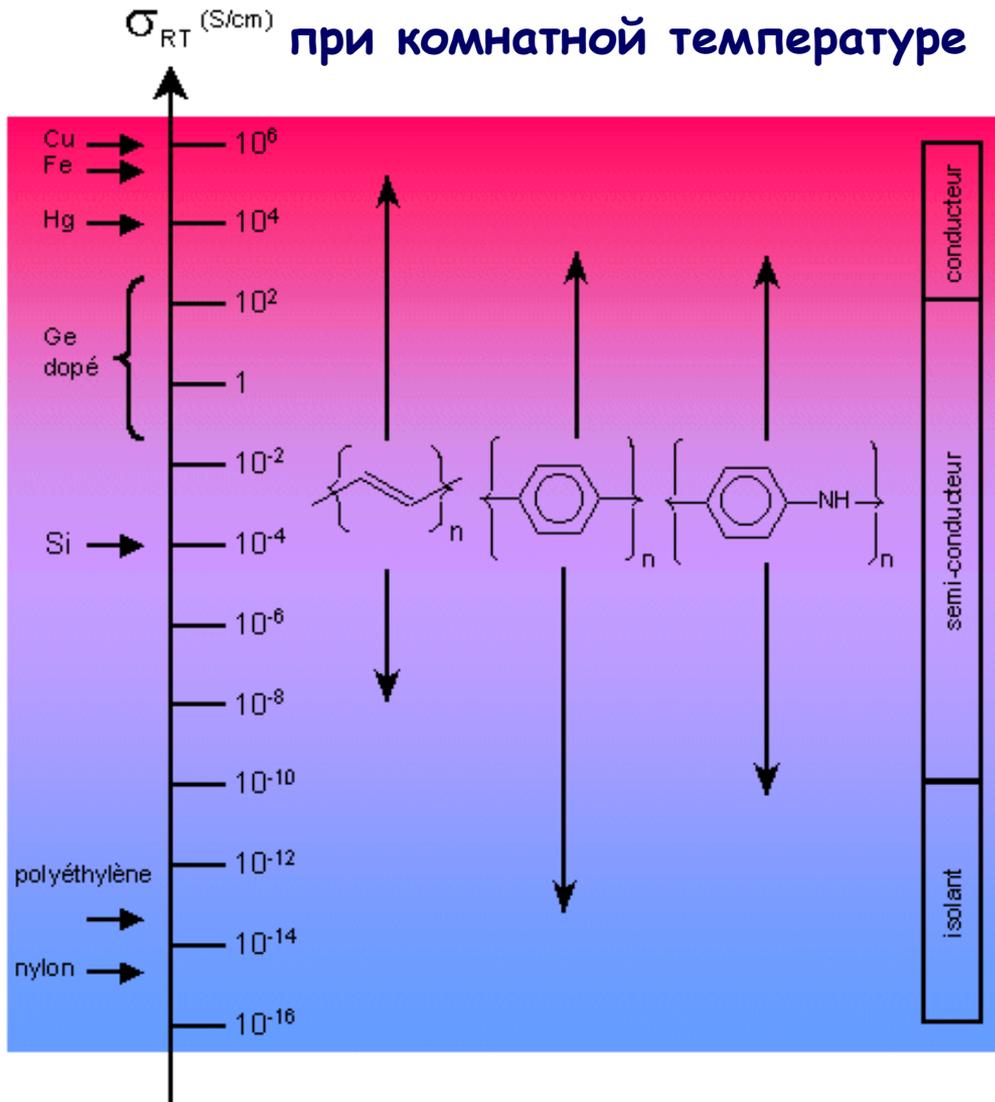
# Что такое органическая электроника?

Электроника на уровне 1 молекулы



# Что такое «полупроводник»?

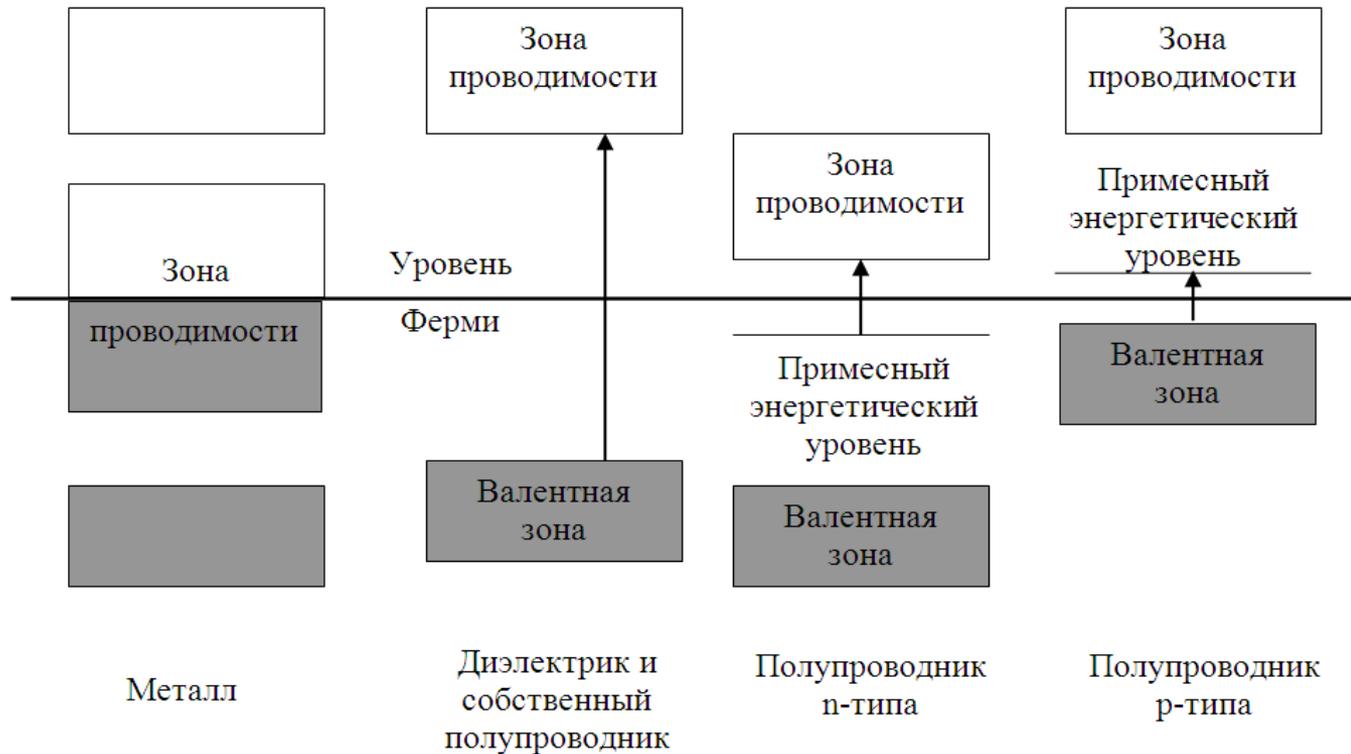
## Проводимость различных материалов



**Полупроводник** -  
неметаллическое твердое  
вещество, которое имеет  
электрическую  
проводимость между  
проводником и изолятором.

Необычные свойства  
полупроводников:  
повышение проводимости с  
температурой,  
фотопроводимость,  
выпрямление переменного  
тока, фотовольтаический  
эффект и т.д.

# Энергетическая диаграмма металлов, диэлектриков и полупроводников

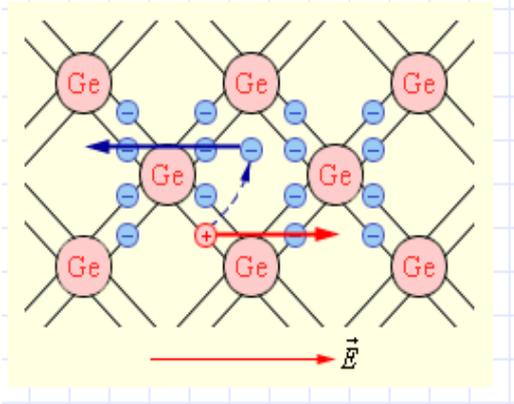


**Полупроводник** – это материал, который является изолятором при очень низких температурах, но который проявляет заметную электрическую проводимость при комнатной температуре.

**Полупроводник** – это изолятор с шириной запрещенной зоны достаточно малой для того, чтобы его проводящая зона была существенно термически заселена при комнатной температуре.

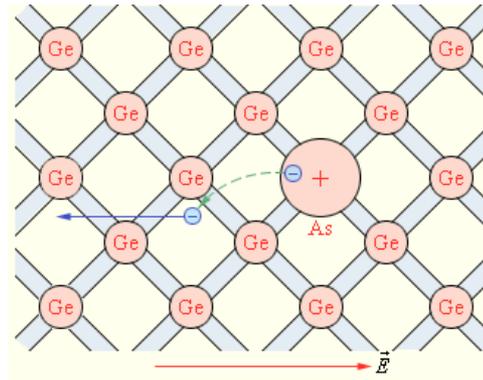
# Традиционная (неорганическая) электроника

## Собственная проводимость

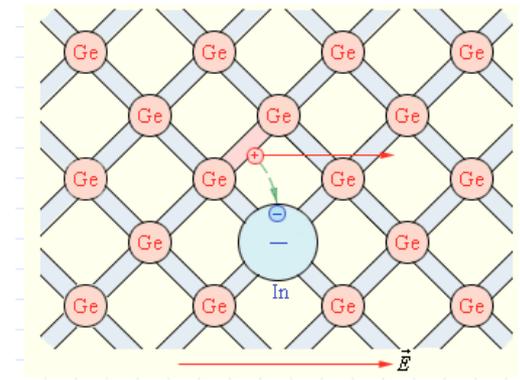


зависит от температуры

## Примесная проводимость



донорная примесь  
электронная провод-ть  
полупроводник n-типа



акцепторная примесь  
дырочная провод-ть  
полупроводник p-типа

+

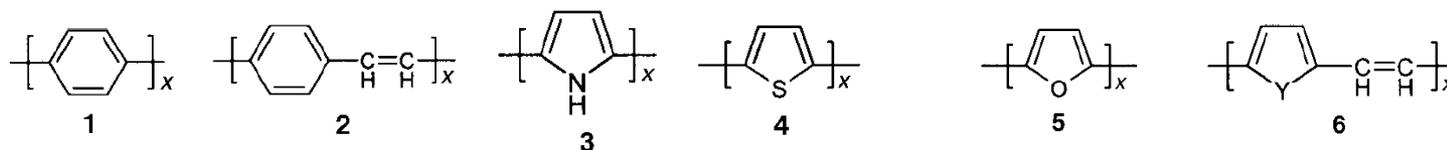
1. Быстродействие
2. Долговечность

-

1. Высокая стоимость производства:
  - кремния (необходима сверхчистота)
  - устройств (литография/гравировка)
2. Токсичность производства (As, Ga, Te)

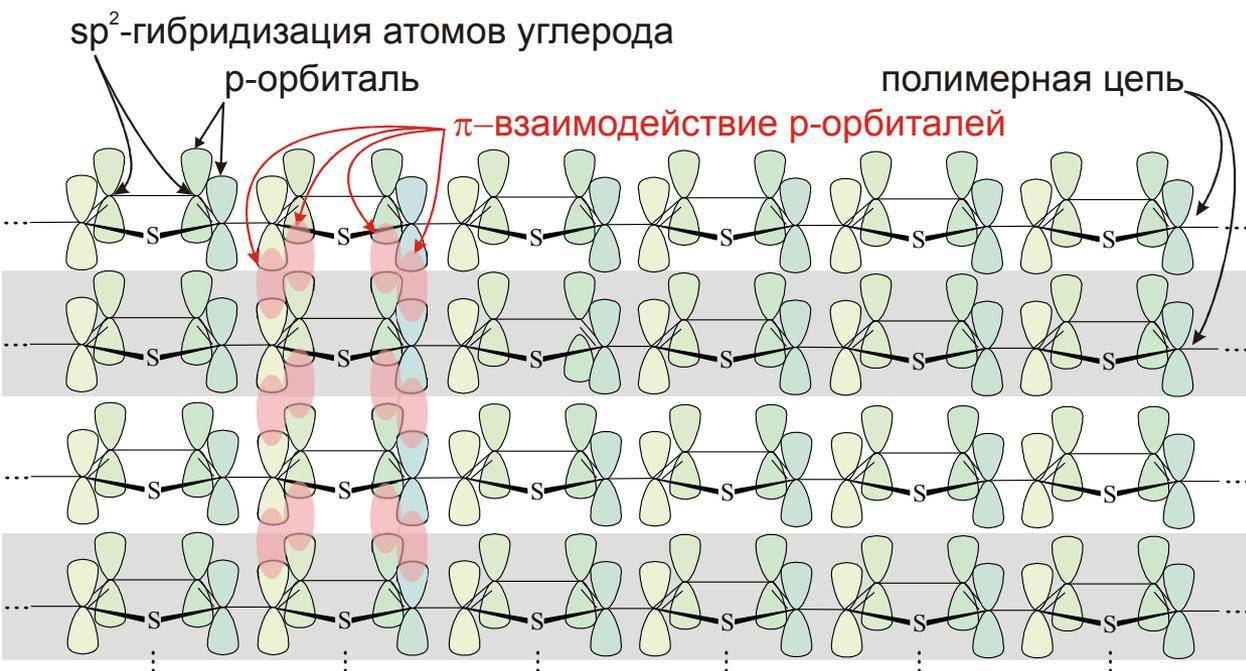
# Органическая (полимерная) электроника

На основе сопряженных олигомеров и полимеров



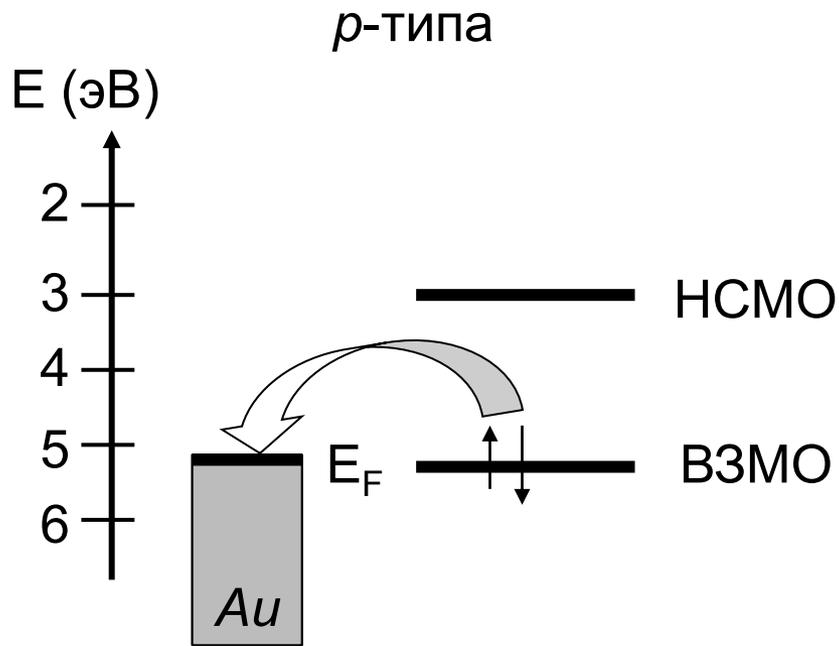
Собственная проводимость

Примесная проводимость

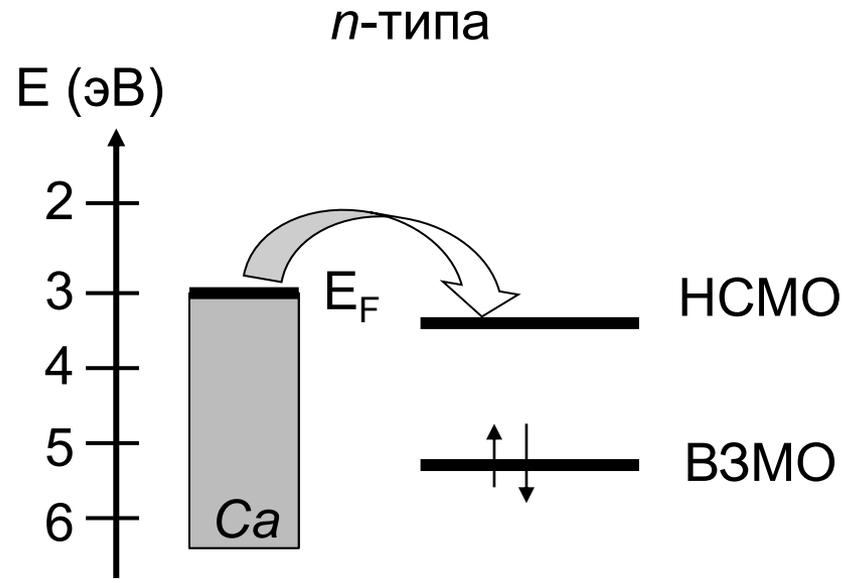


1. Для полимера идеальная чистота недостижима
2. Существующие примеси компенсируют друг друга, поэтому нужны большие количества допанта (%)
3. Допирование часто проводят за счет инъекции заряда с электродов

# Органические полупроводники



Органический полупроводник проявляет дырочную проводимость (является полупроводником *p*-типа), если инжекция дырок с электрода происходит легче, чем инжекция электронов.



Органический полупроводник проявляет электронную проводимость (является полупроводником *n*-типа), если инжекция электронов с электрода происходит легче, чем инжекция дырок.

**ВЗМО** - высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO)

**НСМО** - низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO)

# Преимущества органической электроники

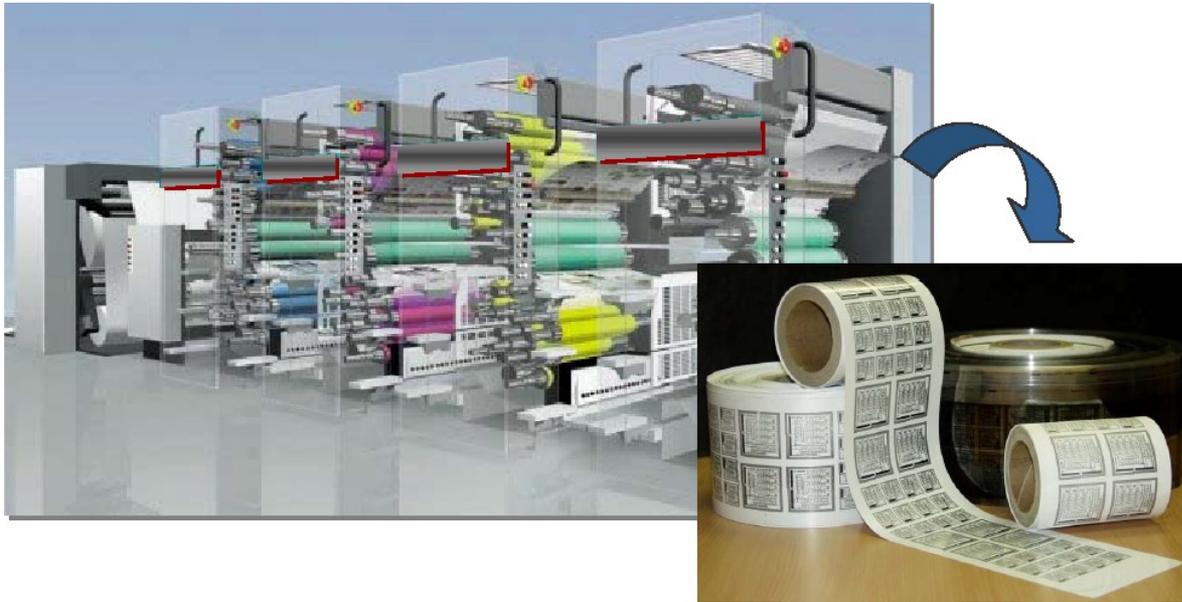
- Легкость
- Гибкость
- Энергоэффективность
- Большая площадь
- Прозрачность
- Низкая стоимость производства
  - Отсутствие высоковакуумных процессов
  - Отсутствие литографии
  - Недорогие субстраты (пластик, бумага, одежда...)
  - простота интегрирования в конечные устройства<sub>10</sub>

ФИЛЬМ !



# Преимущества органической электроники

1. Возможность создания сверхтонких и сверхлегких устройств на гибкой основе
2. Совместимость со струйными и печатными технологиями
3. Выход на новые рынки и удешевление технологии производства



*“let’s print electronics like a newspaper”*

## Недостатки:

1. Недостаточно высокие характеристики получаемых устройств
2. Недолговечность в обычных условиях

# Преимущества органической электроники

- Низкая проводимость органических проводников  
⇒ **одежда с подогревом**
- Низкая подвижность носителей зарядов в органических полупроводниках, которая не позволяет производить из них процессоры  
⇒ **дешевые малопроизводительные устройства (например, радиочастотные метки)**
- Короткое время жизни и сильная зависимость от свойств от окружающих условий  
⇒ **высококочувствительные сенсоры**



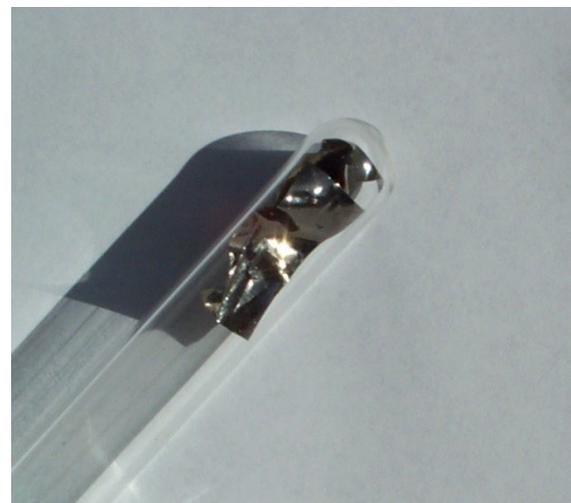
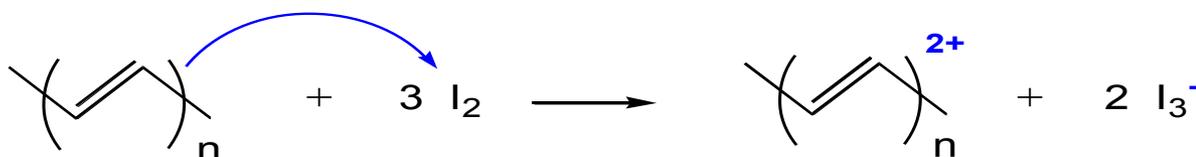
Органическая электроника открывает возможности новым высокотехнологичным применениям, которые в настоящее время трудно или невозможно реализовать на основе неорганической электроники

# Органическая электроника – с чего все начиналось

1940-е гг. – первые органические полупроводники

1965 – электролюминесценция монокристалла антрацена

**1977 – первый полимерный проводник  
(допированный полиацетилен)**



1980-е гг. – активное изучение свойств органических проводников и полупроводников, органические тонкопленочные транзисторы

1990 – электролюминесценция полимерных полупроводников

1995 – полимерные фотовольтаические ячейки

# Нобелевская премия по химии 2000 г.

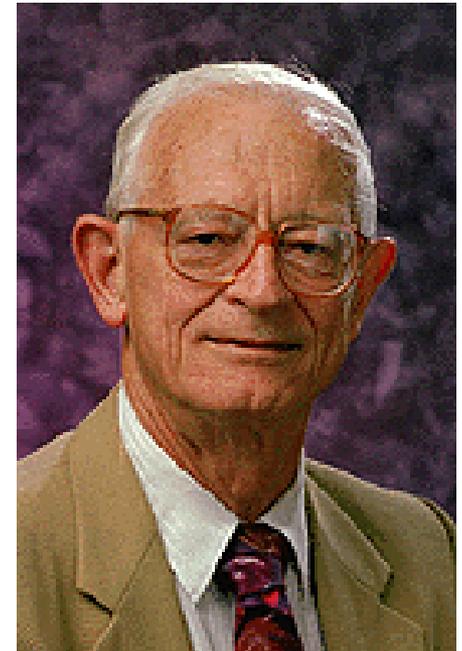
"For the Discovery and Development of Conductive Polymers"  
(За открытие и исследование проводящих полимеров)



**Alan Heeger**  
(Алан Хигер)  
University of California  
at Santa Barbara  
(род. 1936)

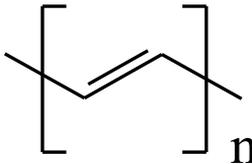


**Hideki Shirakawa**  
(Хидеки Сиракава)  
University of Tsukuba  
(род. 1936)

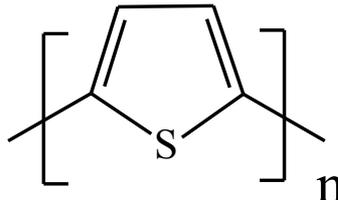


**Alan MacDiarmid**  
(Алан МакДиармид)  
University of  
Pennsylvania  
(1927 - 2007)<sup>14</sup>

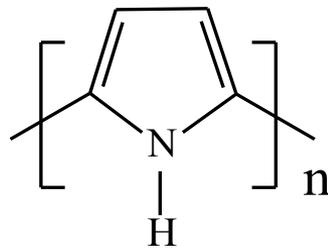
# Основные классы сопряженных полимеров



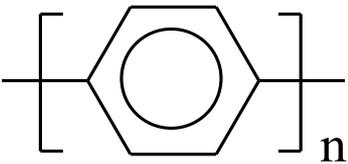
Транс-полиацетилен (t-PA)



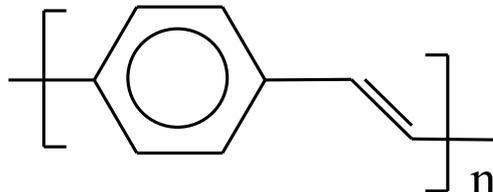
Поли tioфен (PT)



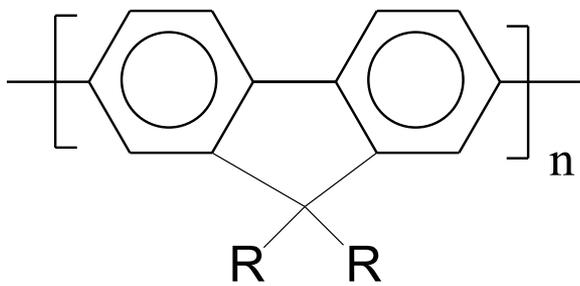
Полипи ррол (PPY)



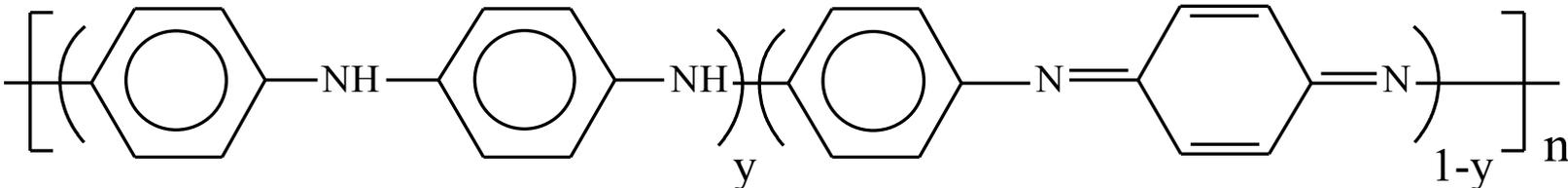
Поли(*p*-фенилен)  
(PPP)



Поли(*p*-фениленвинилен)  
(PPV)



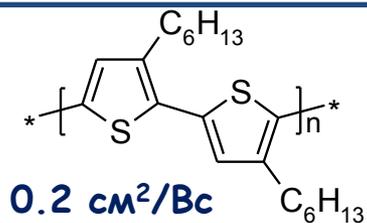
Полифлуорен (PF)



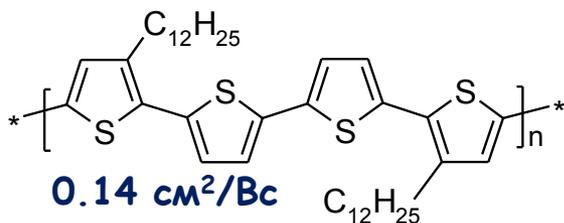
Полианилин (PANI)

# Полимерные полупроводники

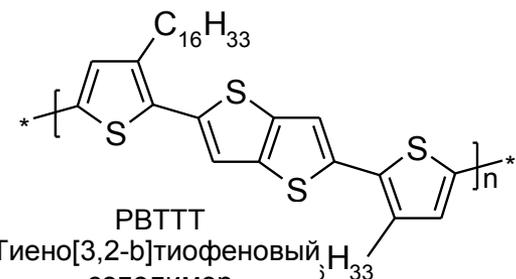
## p-типа



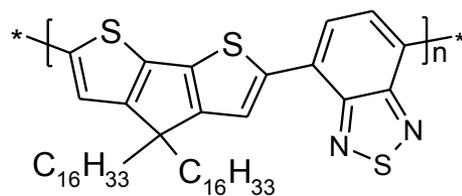
РЗНТ  
регioreгулярный  
поли(3-гексилтиофен)



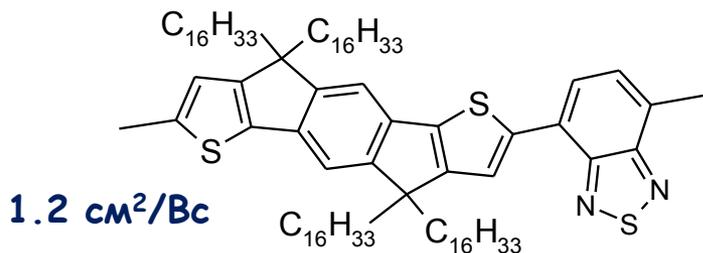
РQТ-12  
Поли[3,4''-бис(додецил)кватротиофен]



PВТТТ  
Тиено[3,2-б]тиофеновый  
сополимер

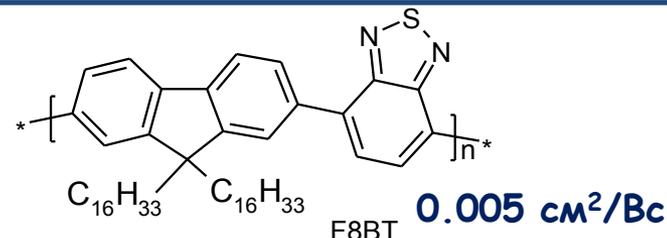


СDТВТЗ  
Сополимер Циклопентадитиофена-  
бензотиадиазола

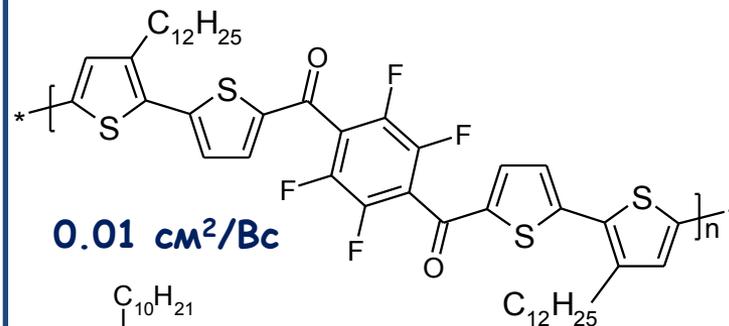


IDТВТЗ  
Сополимер Инденаценодитиофена-  
бензотиадиазола

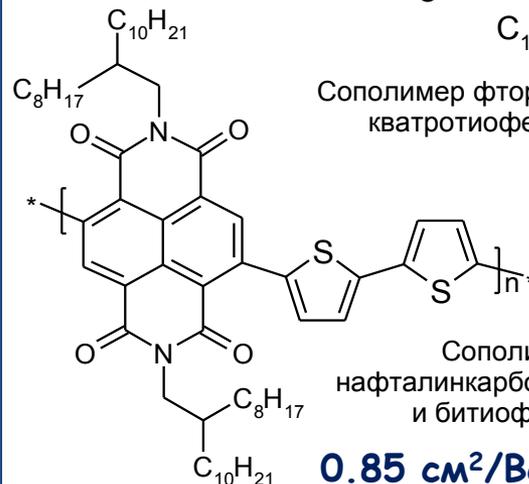
## n-типа



F8BT  
Сополимер флуорена-  
бензотиадиазола



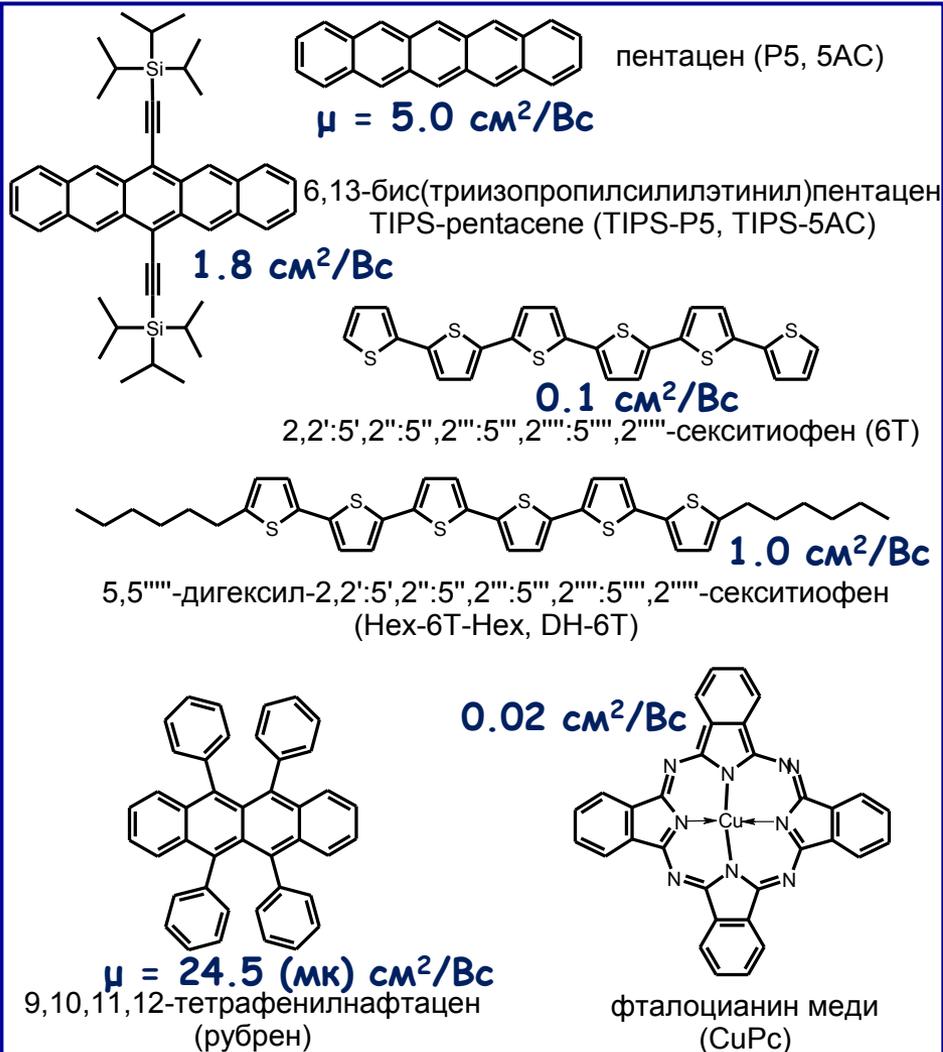
Сополимер фторфенацил-  
кватротиофенаола



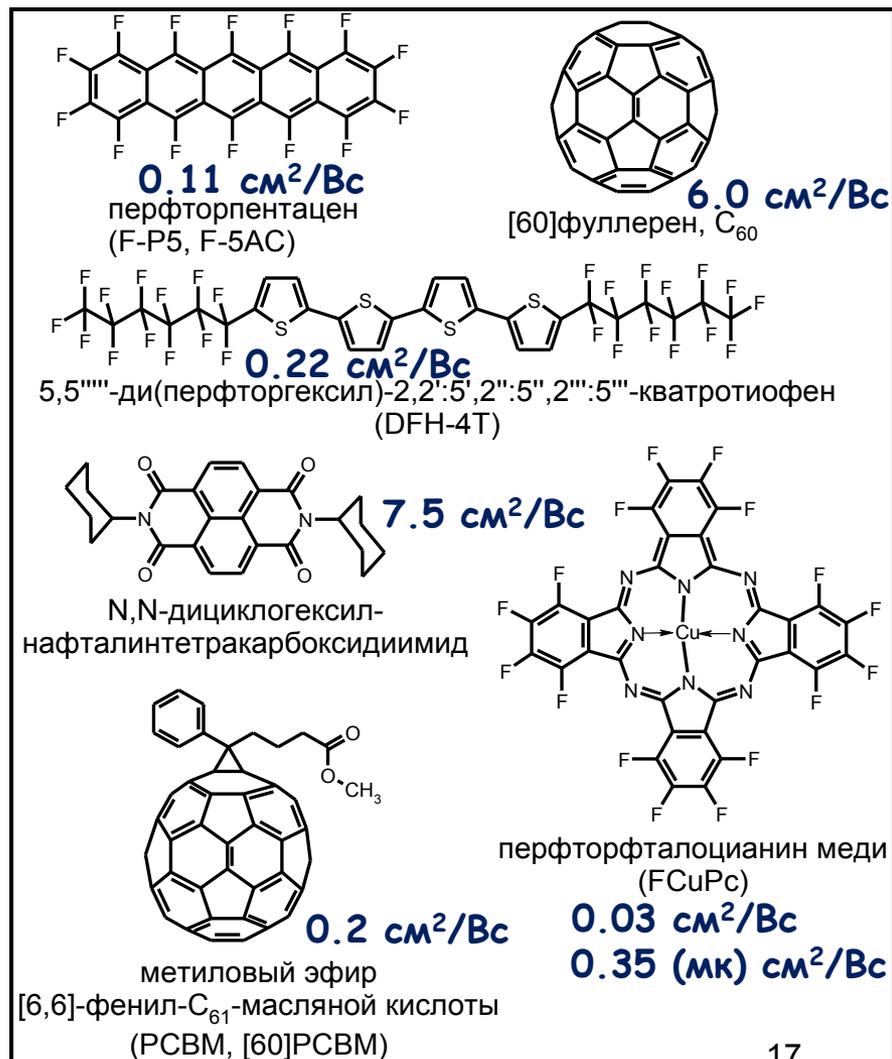
Сополимер  
нафталинкарбосилимида  
и битиофенаола

# Органические полупроводники

## p-типа



## n-типа



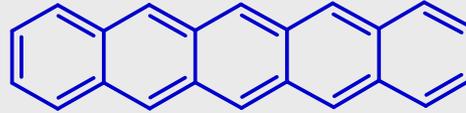
# Органические полупроводящие материалы и методы их переработки

Вакуумная сублимация

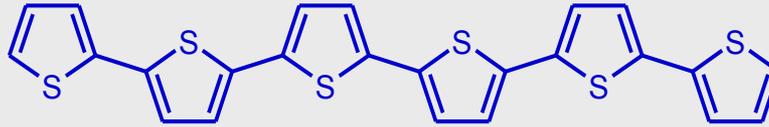
*p*-типа

Малые молекулы  
(олигомеры)

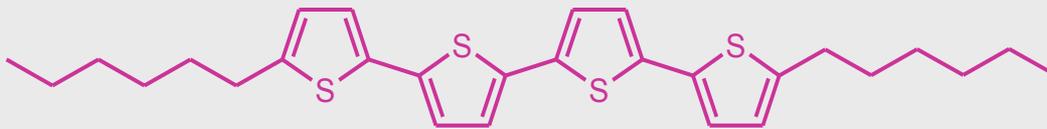
пентацен



секситиофен

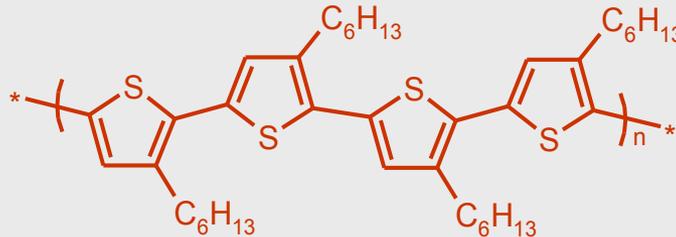


$\alpha, \alpha'$ -дигексил-  
кватротиофен



**Полимеры**

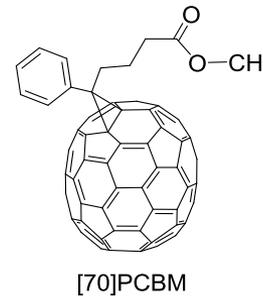
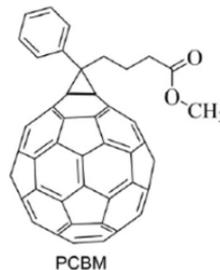
поли(3-гексилтиофен)  
P3HT



**Переработка из растворов:**

spin-coating, dip-coating,  
Doctor Blading,  
Печатные методы  
(струйная печать,  
флексграфия и др.)

*n*-типа



**Растворимые  
производные  
фуллеренов**

# Функциональные материалы для органической электроники должны обладать сочетанием следующих свойств:

полупроводниковые свойства (высокая подвижность носителей заряда)

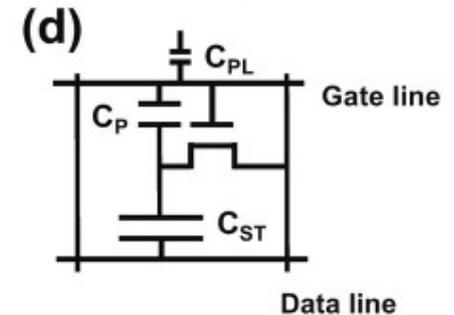
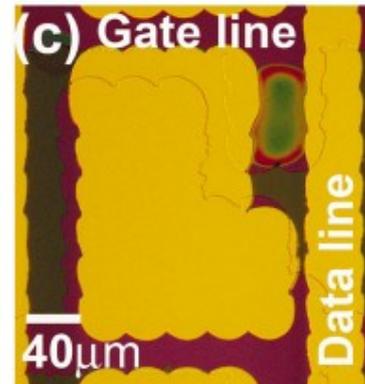
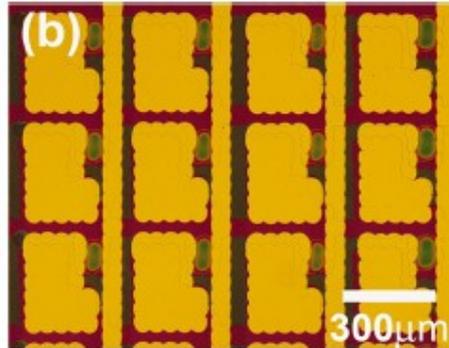
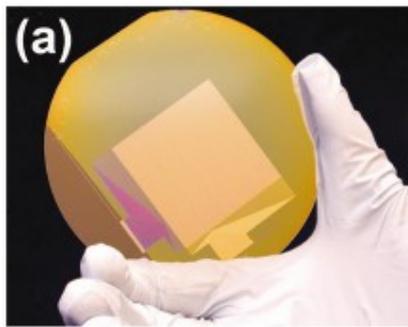
Эффективное поглощения света или люминесценция

высокая растворимость

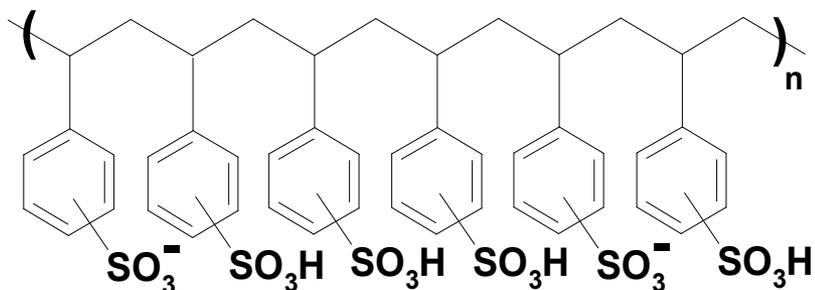
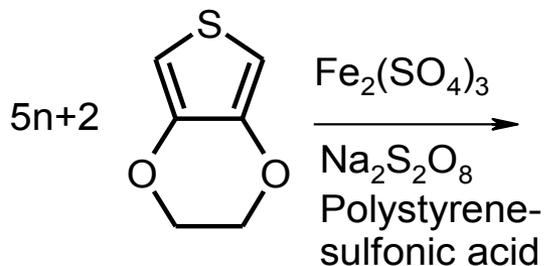
хорошие пленкообразующие свойства

стабильность при нормальных условиях (на воздухе)

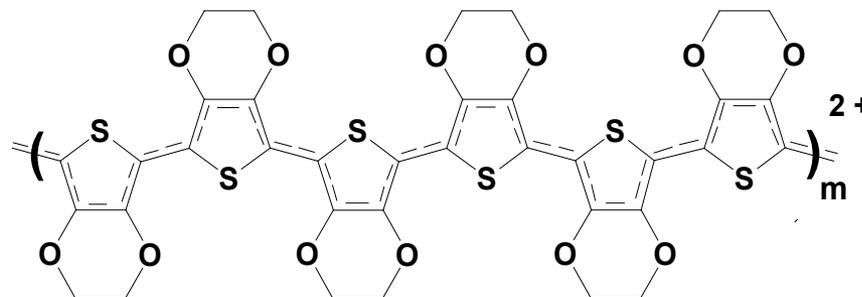
неизменность свойств при хранении и использовании



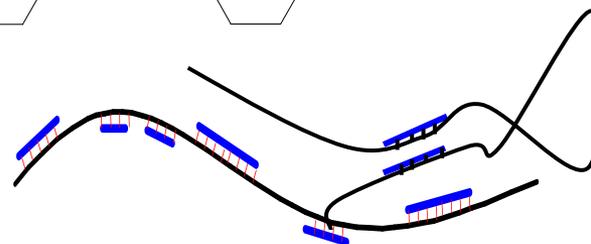
# Проводящие полимерные дисперсии: PEDOT-PSS



Полимерный комплекс PEDOT-PSS



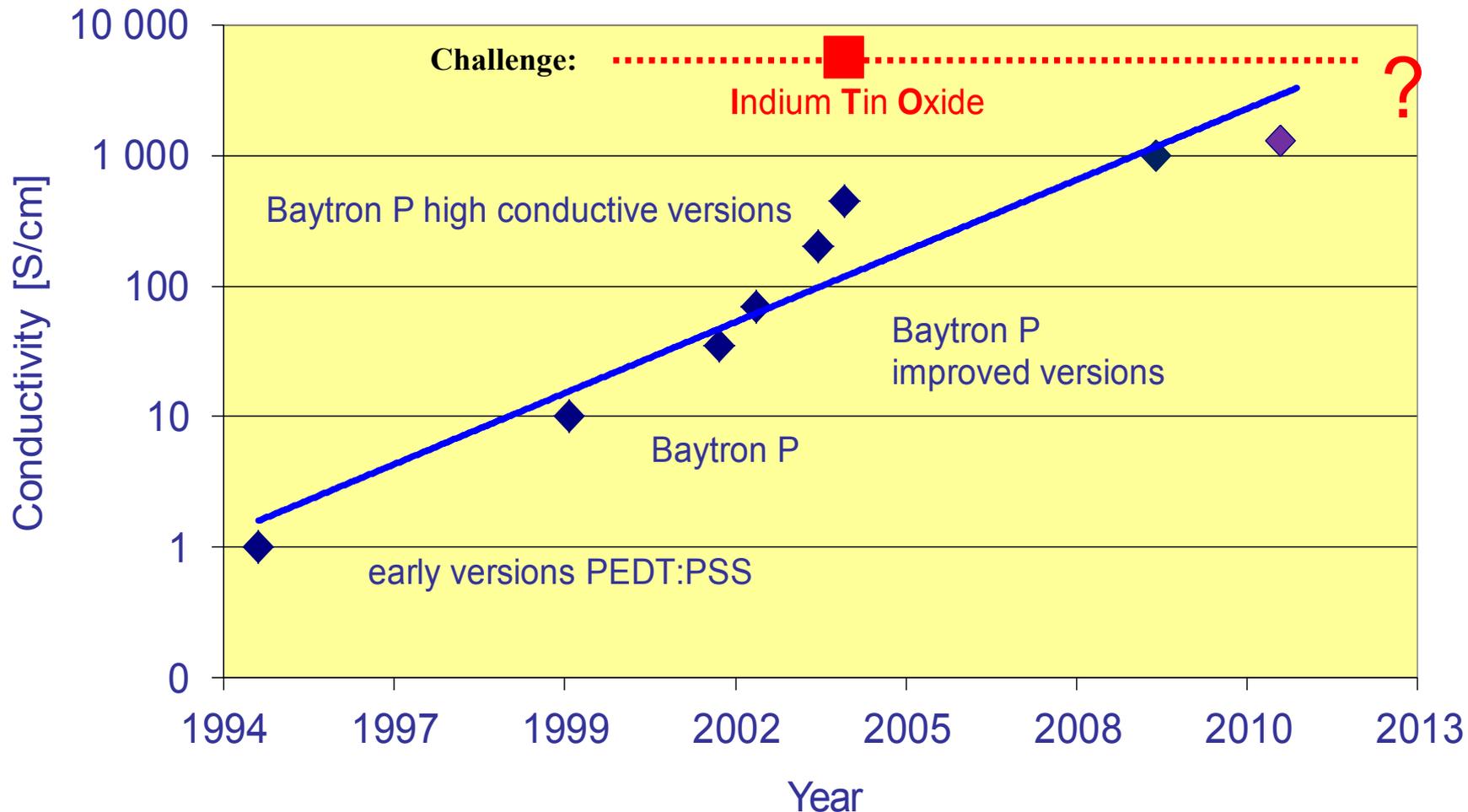
- Темплатная полимеризация в водной среде 3,4-этилендиоки-тиофена (EDOT) в присутствии полистиролсульфо кислоты (PSS)
- Ионообменная хроматография
- Характеристики продукта:
  - Тамно-синяя дисперсия
  - Концентрация 1.3% [или выше]
  - от степень полимеризации сегментов EDOT от 5 до 15
  - Дырочно допирован, примерно 1 дырка на 3 мономерных звена



Цепочка PSS с олигомерами PEDOT

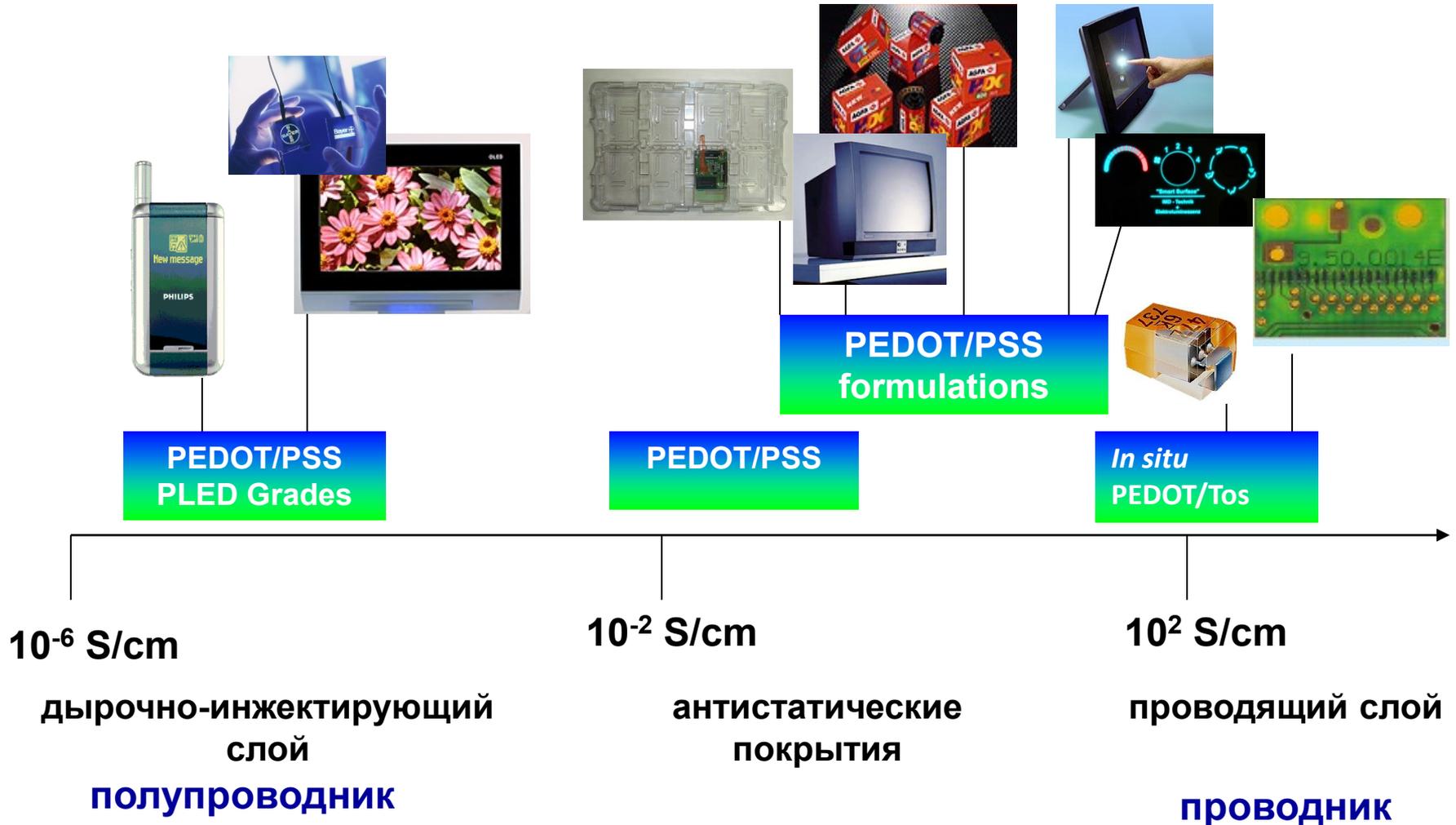
**BAYTRON® P (сейчас Clevios™).**

# Улучшение проводимости PEDOT:PSS



**С момента начала промышленного производства PEDOT:PSS удалось повысить проводимость более чем на два порядка!**

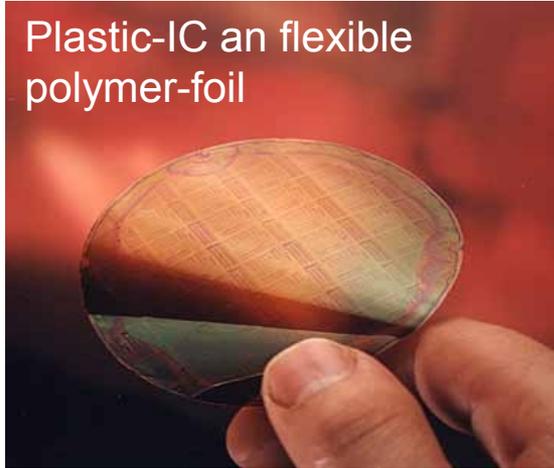
# Применение PEDOT:PSS различной проводимости



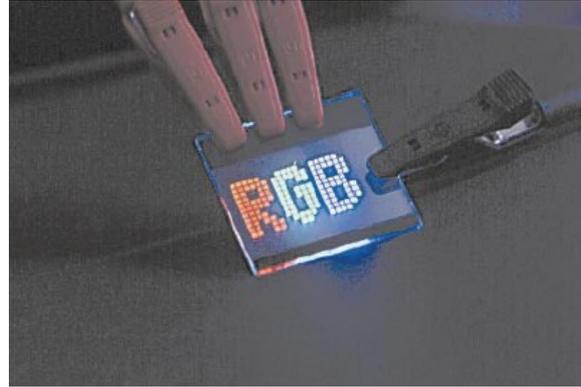
В зависимости от условий производства удастся варьировать проводимость PEDOT:PSS в широком интервале, и каждая градация находит применение в различных устройствах (не только электронных!).

# Основные устройства органической электроники

органические тонкопленочные транзисторы и ИС на их основе



органические светодиоды и дисплеи на их основе



NATURE | VOL 421 | 20 FEBRUARY 2003

органические фотовольтаические преобразователи (солнечные батареи)

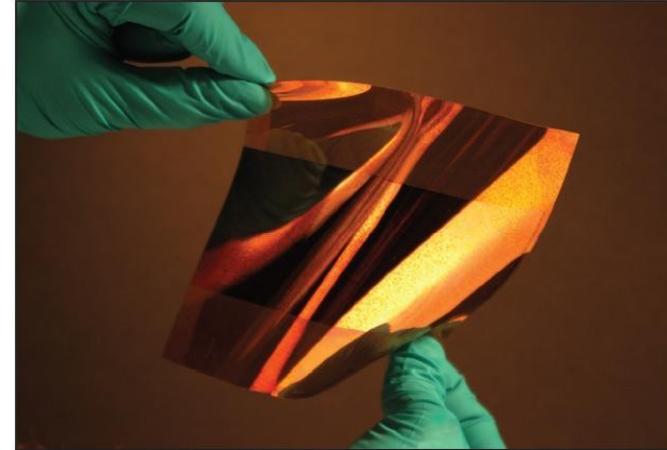
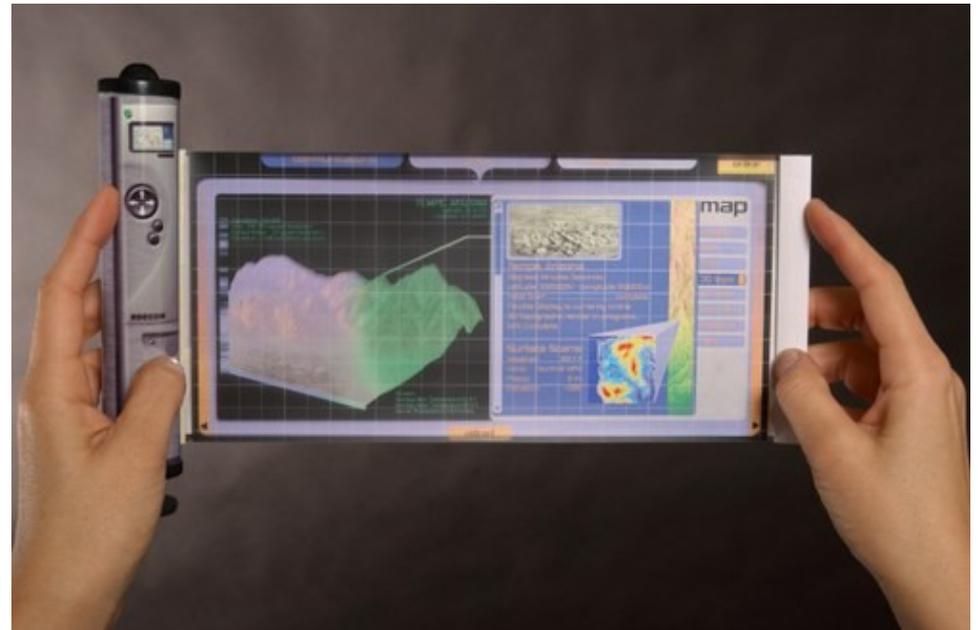


Figure 1. A flexible, organic-based solar cell

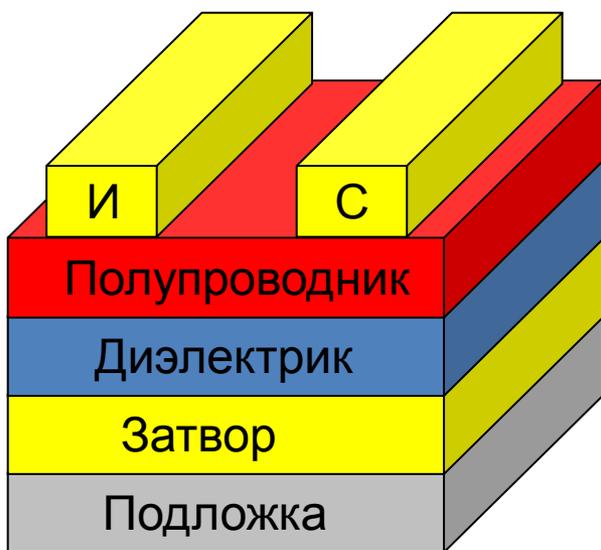


NATURE | VOL 428 | 29 APRIL 2004



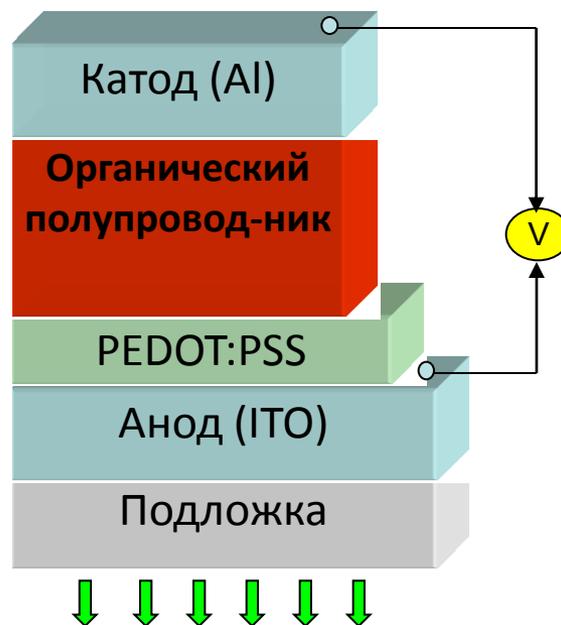
# Основные устройства органической электроники

Органический тонкопленочный (полевой) транзистор (ОТПТ) – **OFET, OTFT** (англ.)

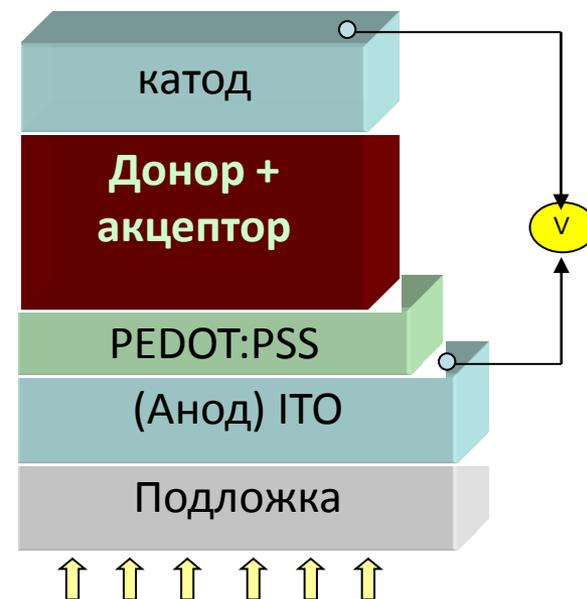


Верхние контакты:  
**И** – исток, **С** – сток

Органический светоизлучающий диод (ОСИД) – **OLED** (англ.)

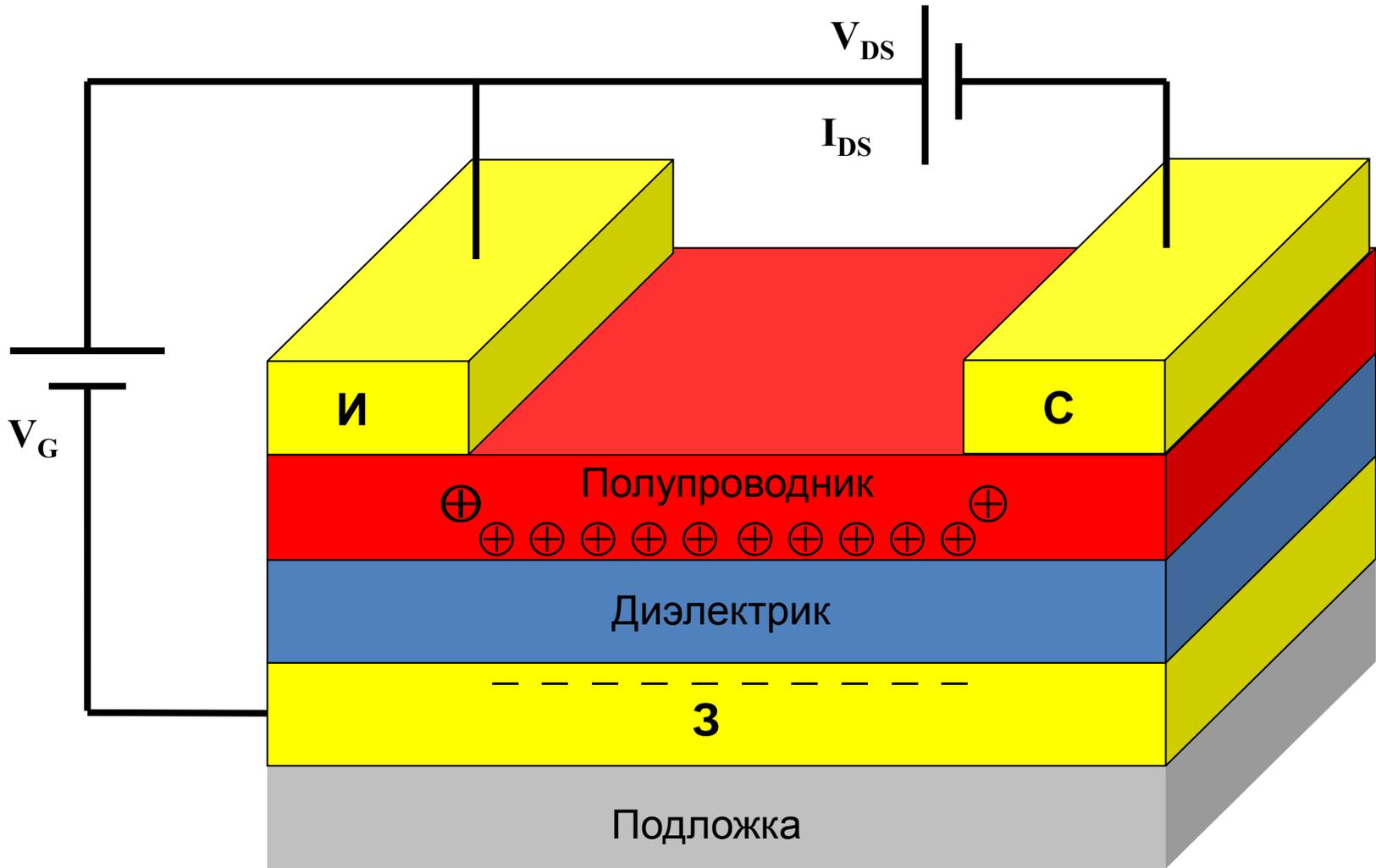


Органическая фотовольтаическая ячейка (солнечная батарея, фотодетектор)



Толщина каждого функционального слоя – от 10 до 500 нм

# Органический полевой транзистор $p$ -типа



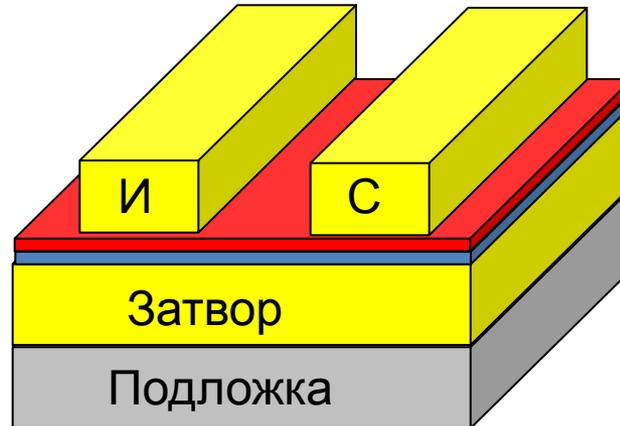
**И** – исток (**S** – source), **С** – сток (**D** - drain), **З** – затвор (**G** – gate),

$V_{DS}$  – напряжение сток-исток,  $I_{DS}$  – ток сток-исток и  $V_G$  – напряжение затвор-исток

# Будущее: монослойная электроника

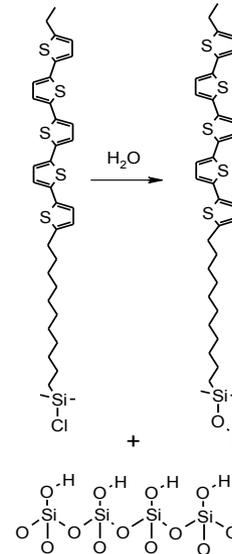
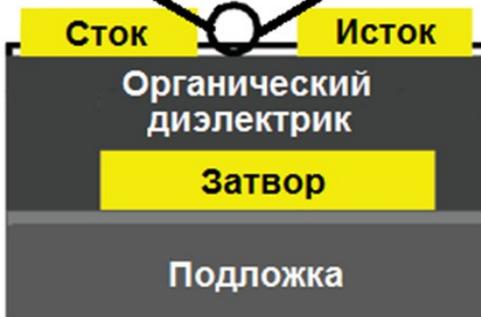
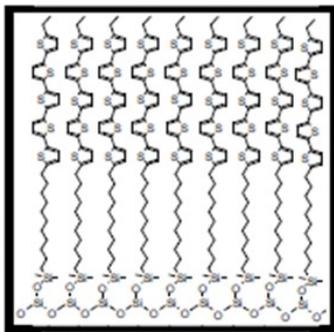
Транспорт зарядов на 90% происходит в верхнем слое пленки, т.е. для монослойных пленок достижимы значения проводимости, сравнимые с блочными пленками.

Идеальная структура (пока недостижимая цель):  
ОТТТ с монослойным полупроводником и монослойным диэлектриком

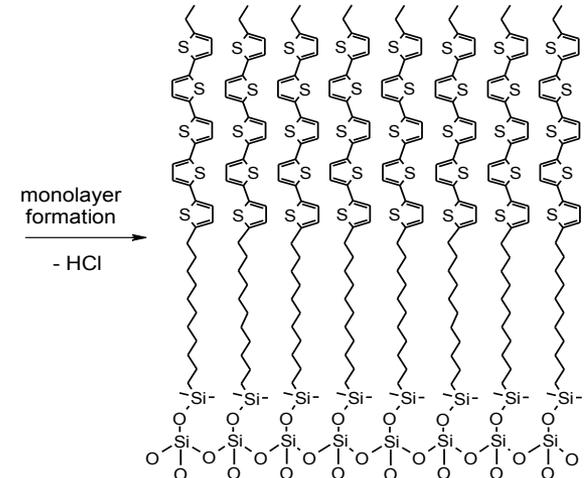


Толщина слоев  
~ 3-5 нм

Самоорганизующийся  
монослой (SAM)



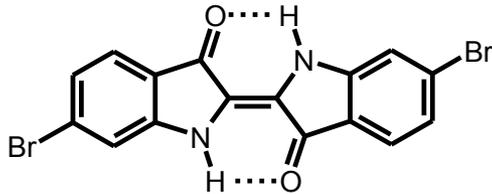
- a)  $\text{Si-Cl} + \text{Si-OH} \rightleftharpoons \text{Si-O-Si} + \text{HCl}$
- b)  $\text{Si-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{HCl}$
- c)  $\text{Si-OH} + \text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$



1. Edsger C. P. Smits et al. *Nature*, **455**, 956-959 (2008)
2. Fatemeh Gholamrezaie et al. *Nano Lett.*, **10**, 1998-2002 (2010)

# Органические полупроводники на основе природных красителей

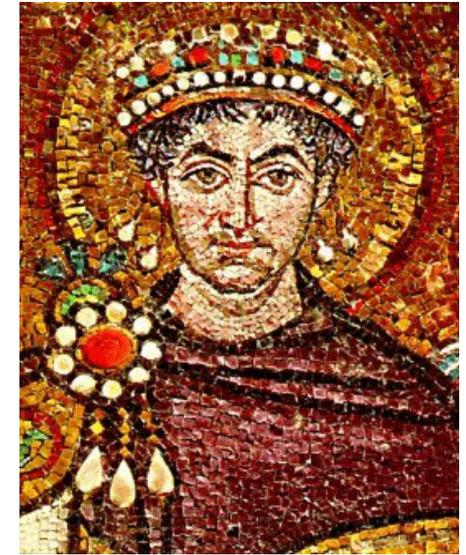
## Тирский пурпур



6,6-дибромоиндиго



Крашенная пурпуром шерсть



Крашенный пурпуром шёлк

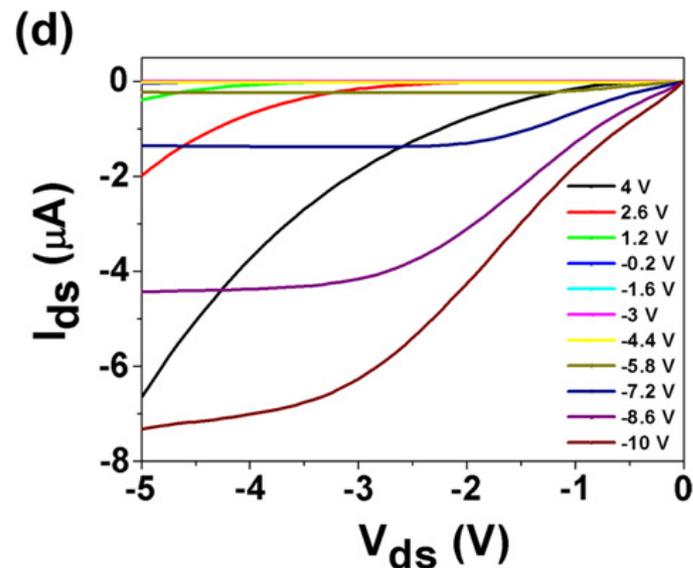
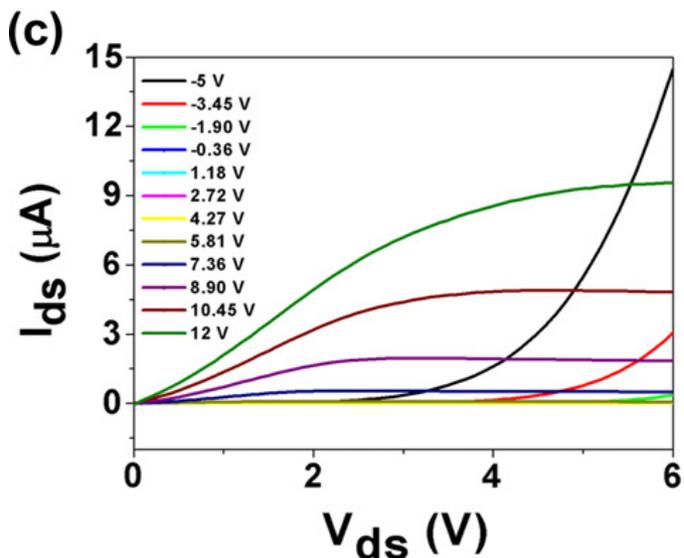
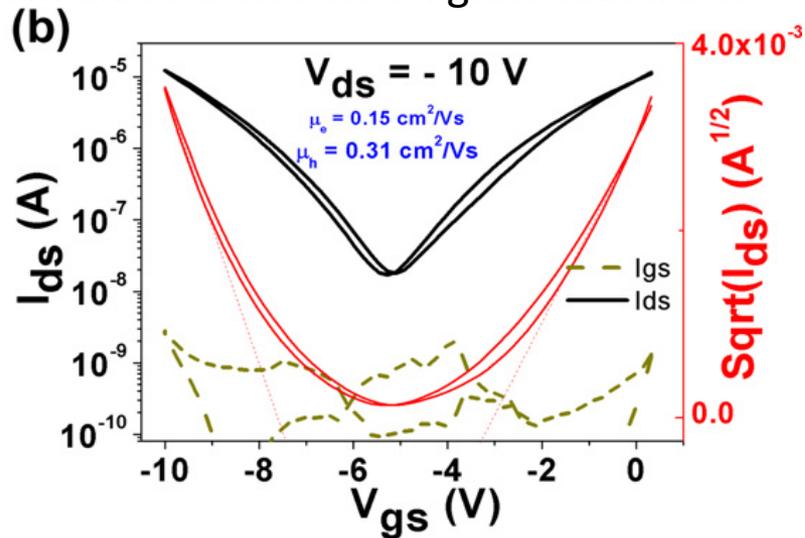
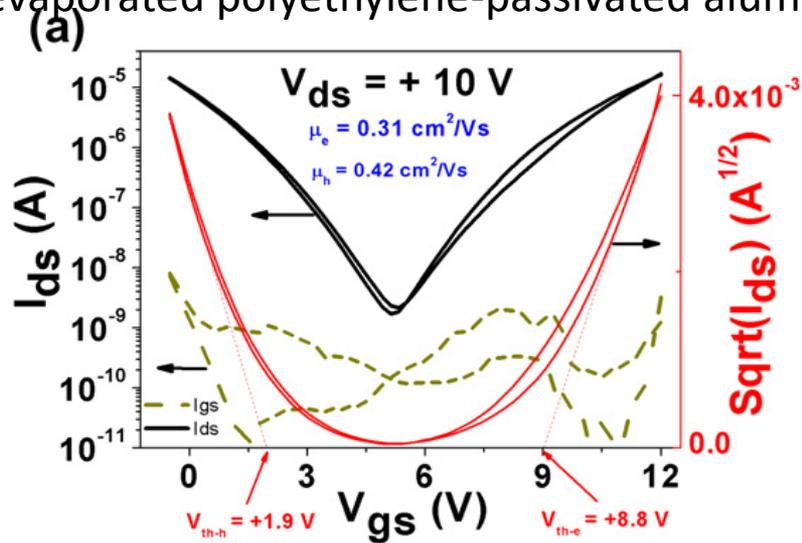
Раковины *Murex brandaris* L.



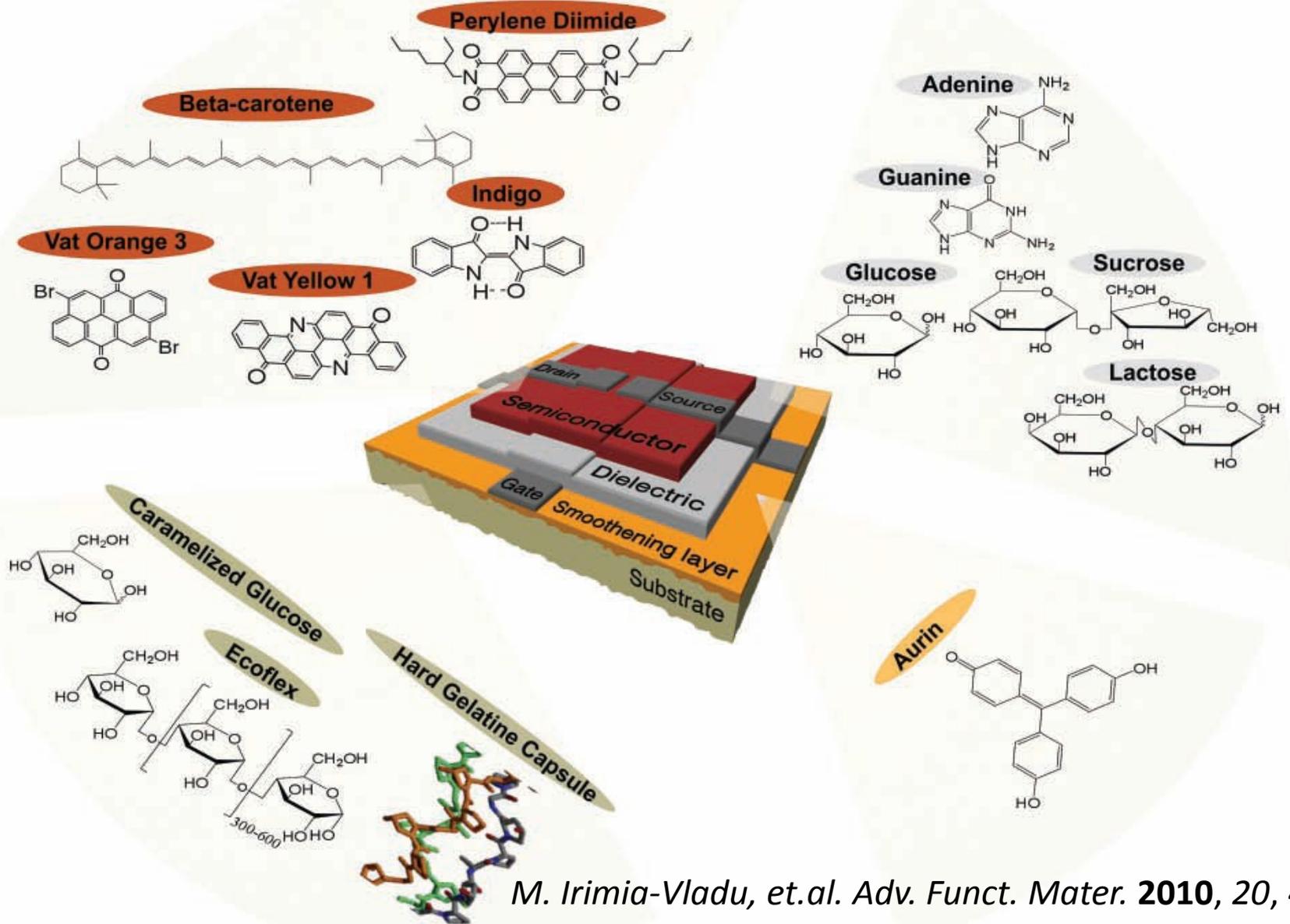
Пурпур (от лат. *purpura* — пурпур, греч. πορφύρα), также в античных источниках тирский пурпур — краситель различных оттенков от багряного до пурпурно-фиолетового цвета, извлекавшийся из морских брюхоногих моллюсков — иглянок.

# Органические полупроводники на основе природных красителей

Transfer and (c and d) output characteristics of an tyrian purple based OFET on evaporated polyethylene-passivated aluminum oxide dielectric on glass substrate.

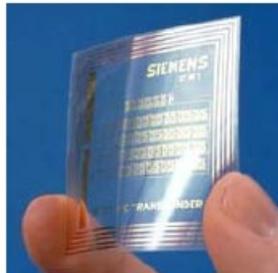


# Биодеградируемые органические полевые транзисторы

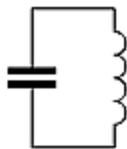
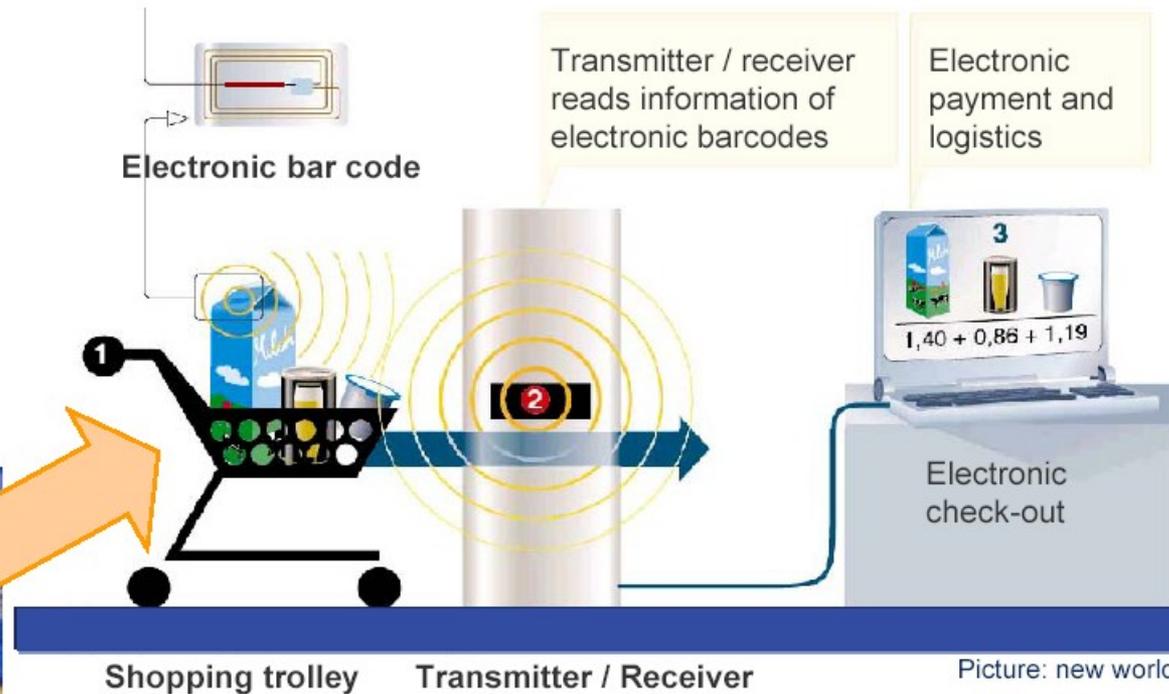


M. Irimia-Vladu, et.al. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4069

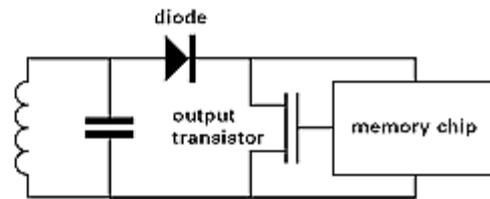
# Электронные метки радиочастотной идентификации



*„intelligent packages with electronic barcodes“*



RF transmitter



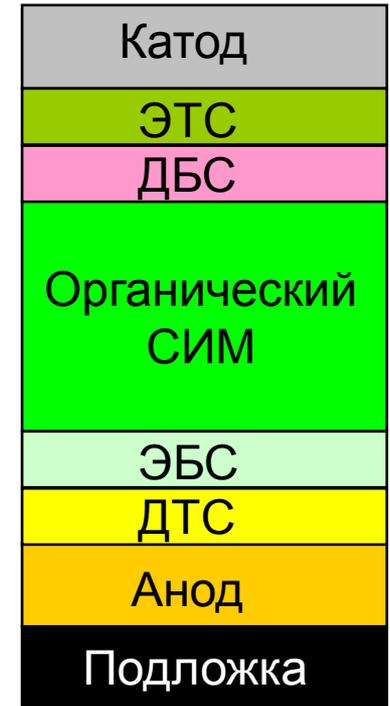
resonant circuit

Transponder circuit is used as intelligent price tag

# Схематическое изображение различных типов органических светоизлучающих диодов (ОСИДов)

многослойные ОСИДы

простейший  
однослойный  
ОСИД



Органический СИМ – органический светоизлучающий материал

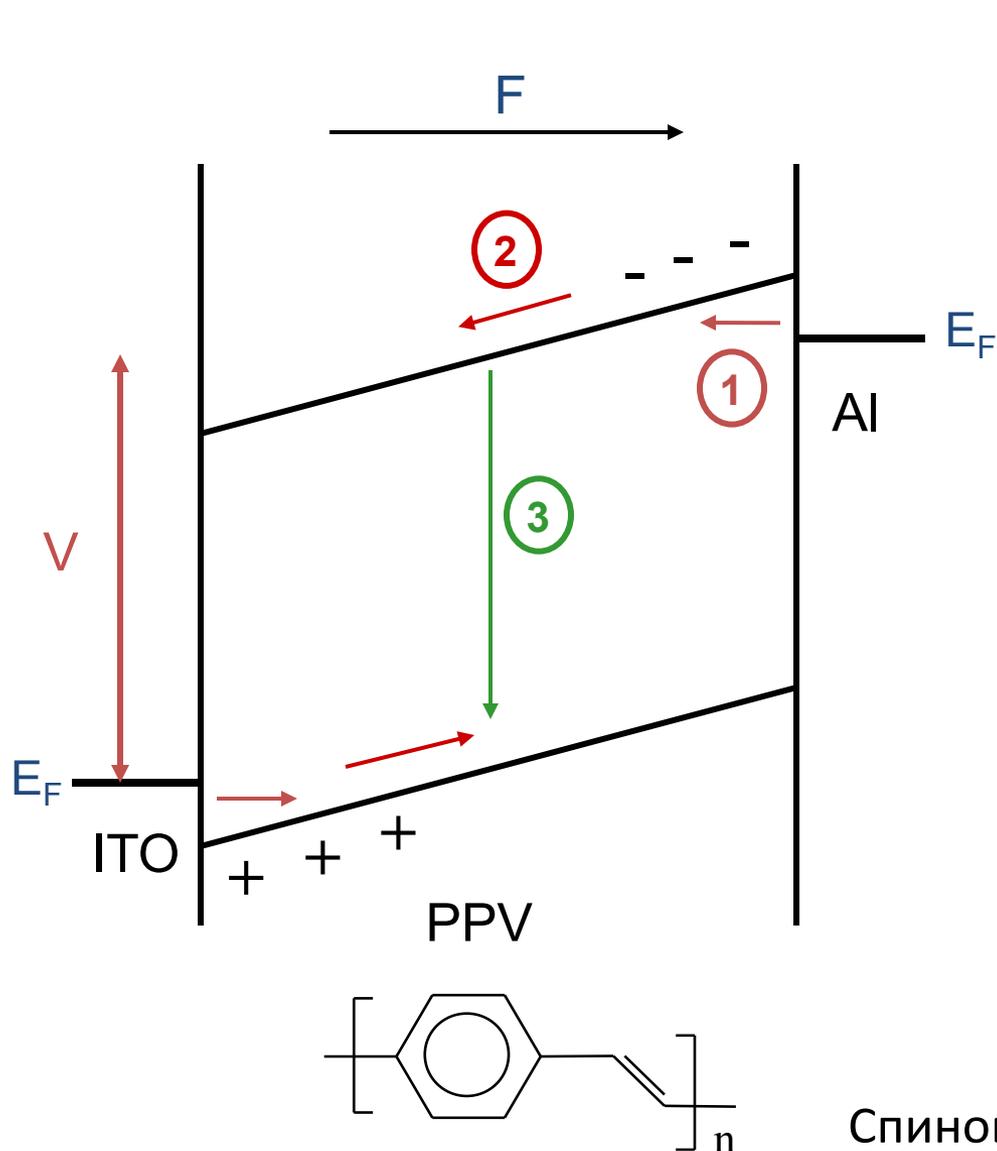
ДТС – дырочно-транспортный слой

ЭТС – электроно-транспортный слой

ДБС – дырочно-блокирующий слой

ЭБС – электроно-блокирующий слой <sup>31</sup>

# Электролюминесценция

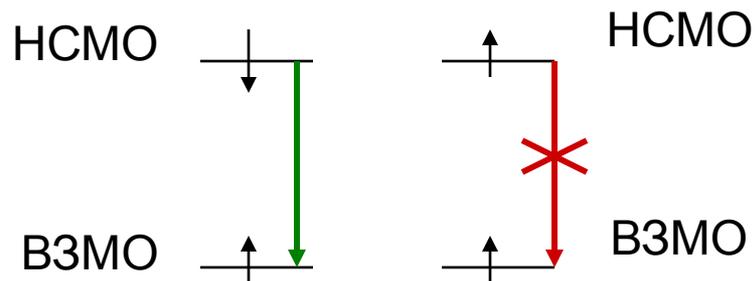


① Инжекция зарядов

② Миграция зарядов

③ Рекомбинация

↓  
ЭКСИТОНЫ



Синглет

Триплет

Спиновая статистика: 25 % синглетов

# Решение проблемы: фосфоресцентные ОСИДы

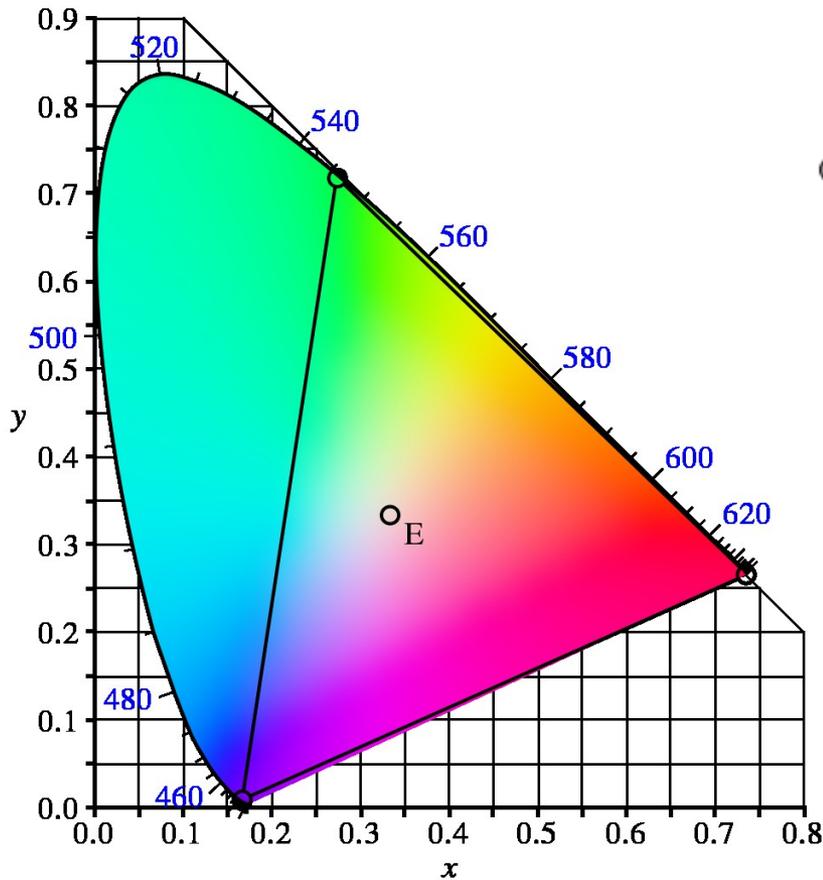
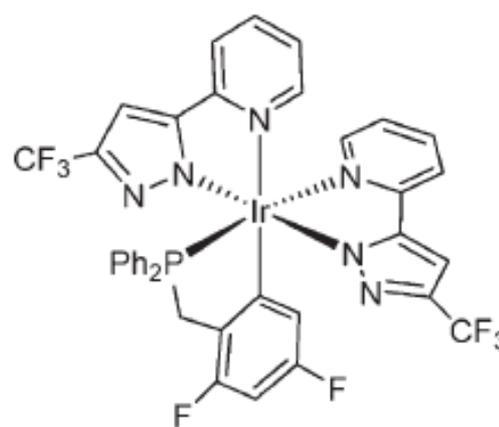
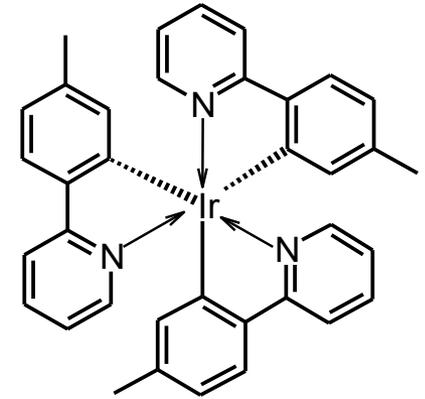


Диаграмма хроматичности цветового пространства CIE 1931 и расположение на ней основных цветов.

допант

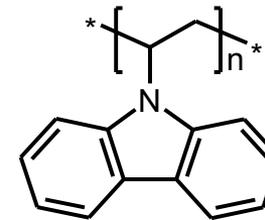


[Ir(fppz)<sub>2</sub>(dfbdp)]  
 $\eta = 12\%$   
 CIE (0.15,0.11)



Ir(mppy)<sub>3</sub>

матрица



поли(N-винил)карбазол

Adv. Mater. **2009**, 21, 2221

# Современные панели ОСИД



**Commercial Production OLED Lighting Panels with  
World' s Highest Color Rendering Index of Ra93  
(Lumiotec, 2012)**

**Индекс цветопередачи**, коэффициент цветопередачи (colour rendering index, CRI) — параметр, характеризующий уровень соответствия естественного цвета тела видимому (кажущемуся) цвету этого тела при освещении его данным источником света.

# Белые ОСИДы

**Требования DOE к энергетически эффективному освещению:**

Эффективность панели (168 Лм/Вт)

Время жизни ( $L_{70}$  – 100 000 ч)

Качество цветопередачи ( $CRI > 85$ ; Цветовая температура 2580 -3710 К)

**Прогресс на лабораторном уровне:**

0.83 Лм/Вт Kido *et al*, *Appl.Phys.Lett.*, 1994

38 Лм/Вт Forrest *Nature*, 2006

90 Лм/Вт Leo *et al*, *Nature*, 2009

99 Лм/Вт So *et al*, *Adv. Energy Mater.* 2011

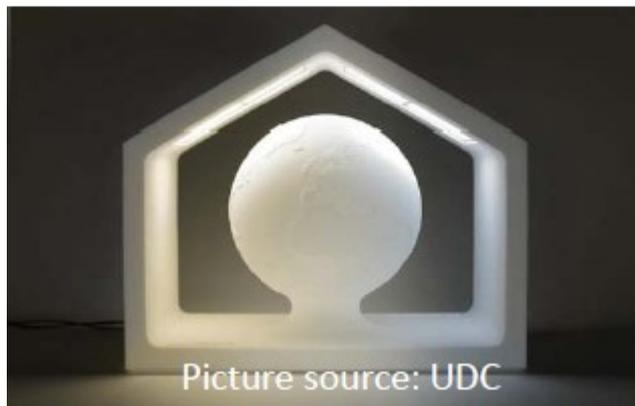
128 Лм/Вт Panasonic 2011

**Белые панели ОСИД приближаются к требованиям DOE:**

45.7 Лм/Вт Kodak 12/2009

58 Лм/Вт UDC 2011 SID

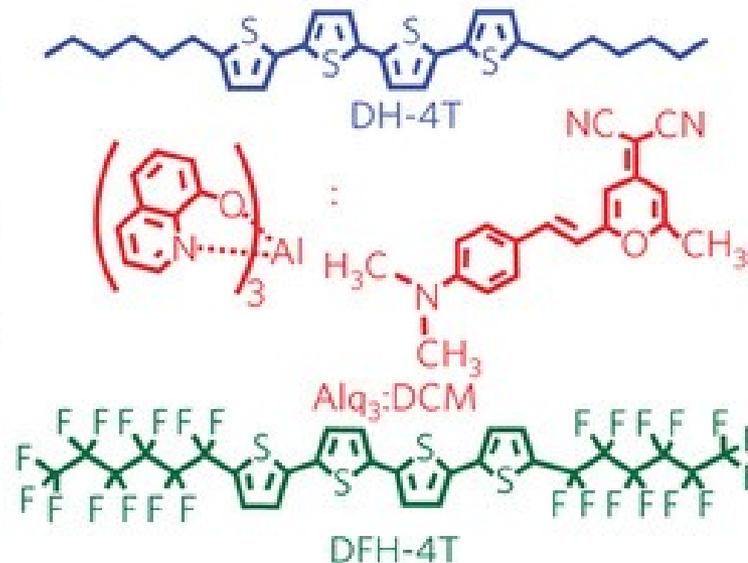
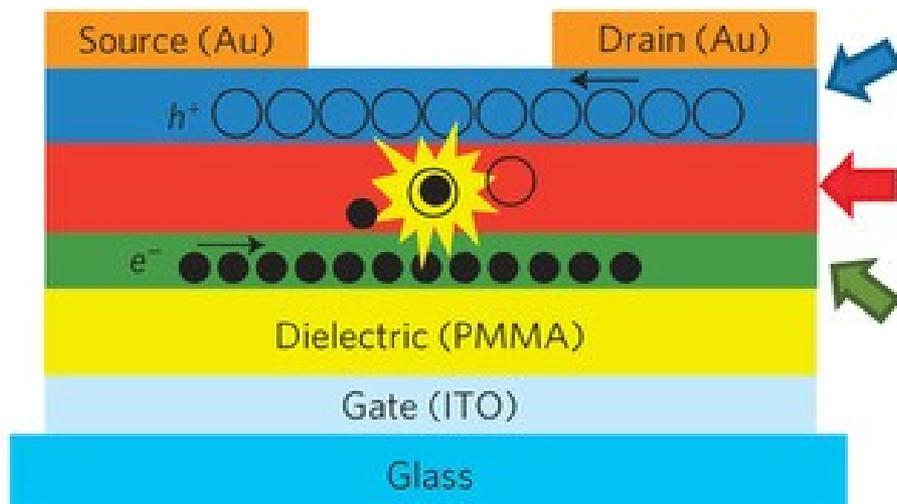
87 Лм/Вт Osram 2011



# Органические светоизлучающие транзисторы

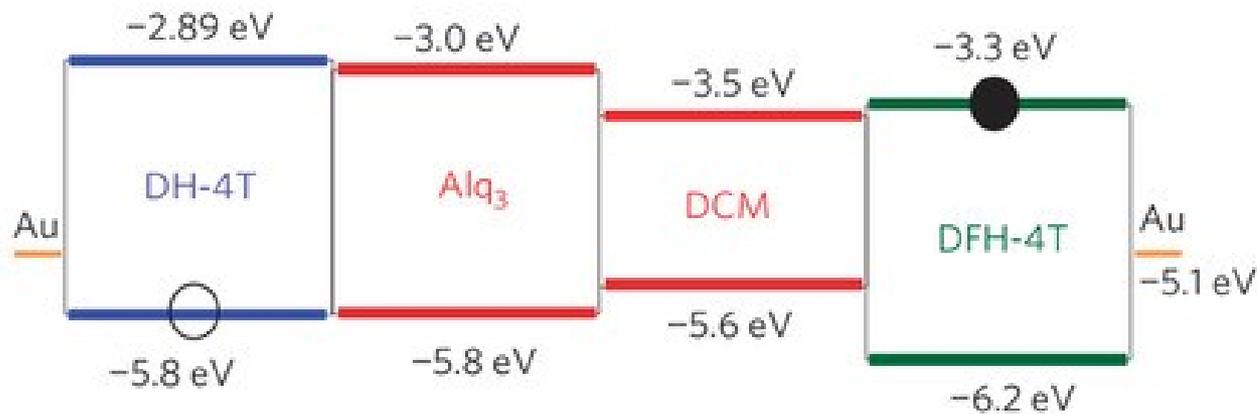
## Трехслойный ОСИТ

a



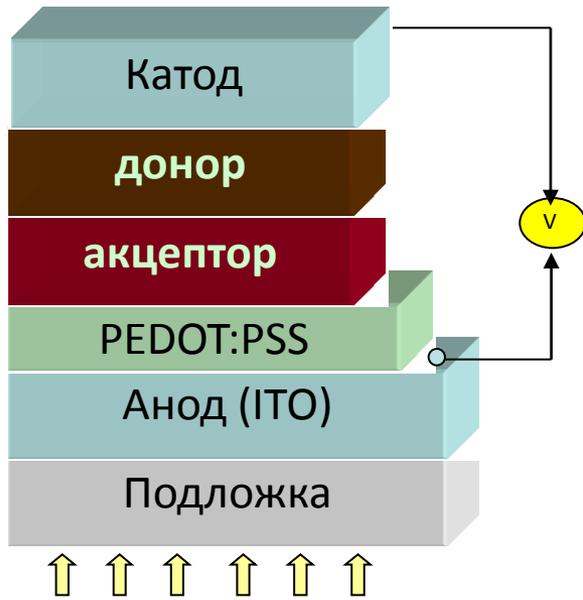
## Диаграмма энергетических уровней

b

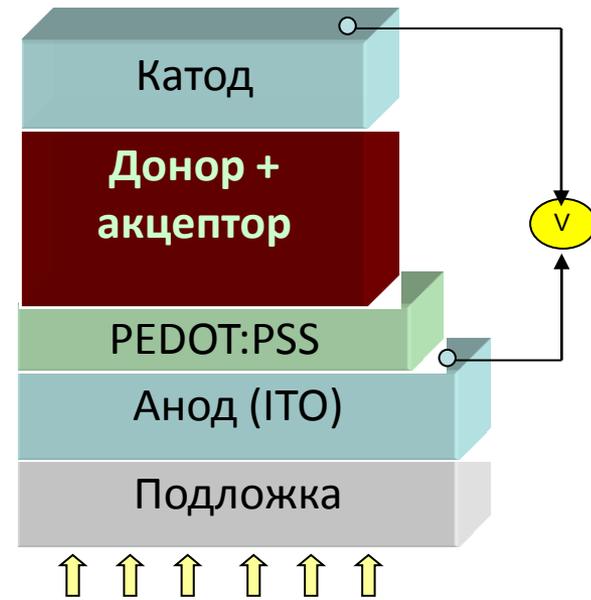


# Органические фотовольтаические ячейки

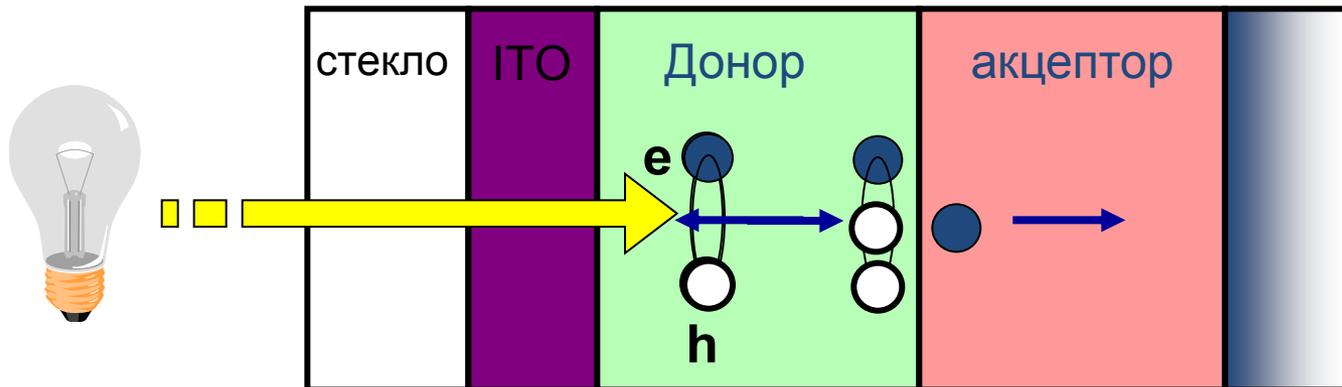
## Двухслойное устройство



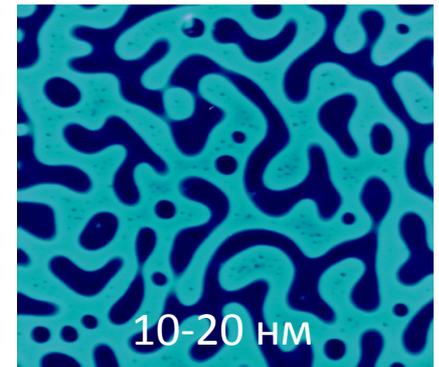
## Устройство с объемным гетеропереходом



## Фотоиндуцированная генерация заряда



Нанокompозит донор-акцептор

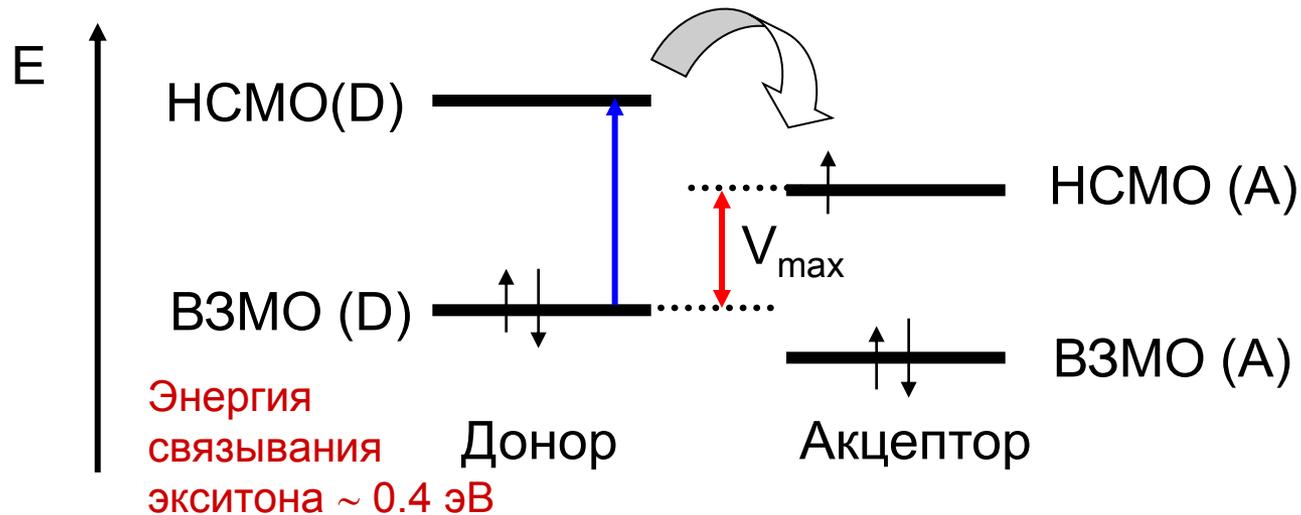
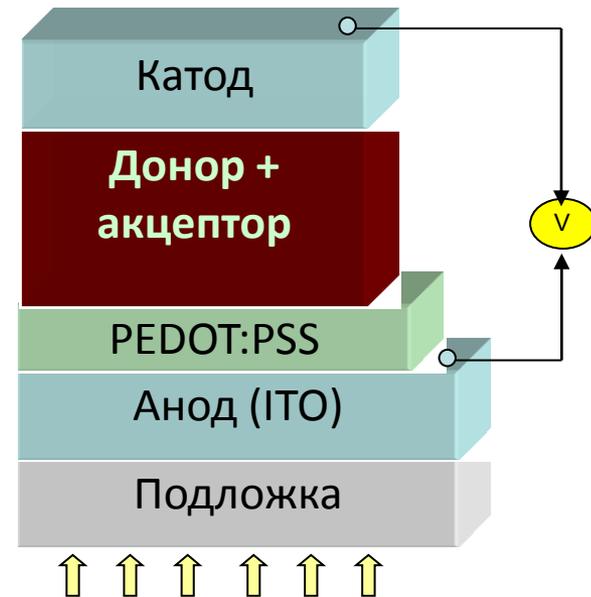


# Органические фотовольтаические ячейки

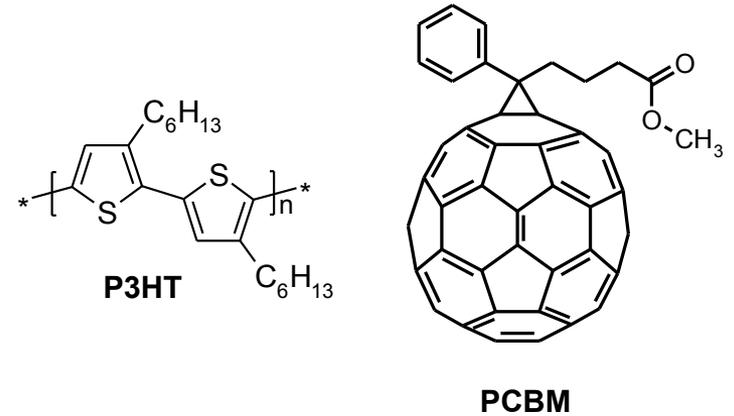
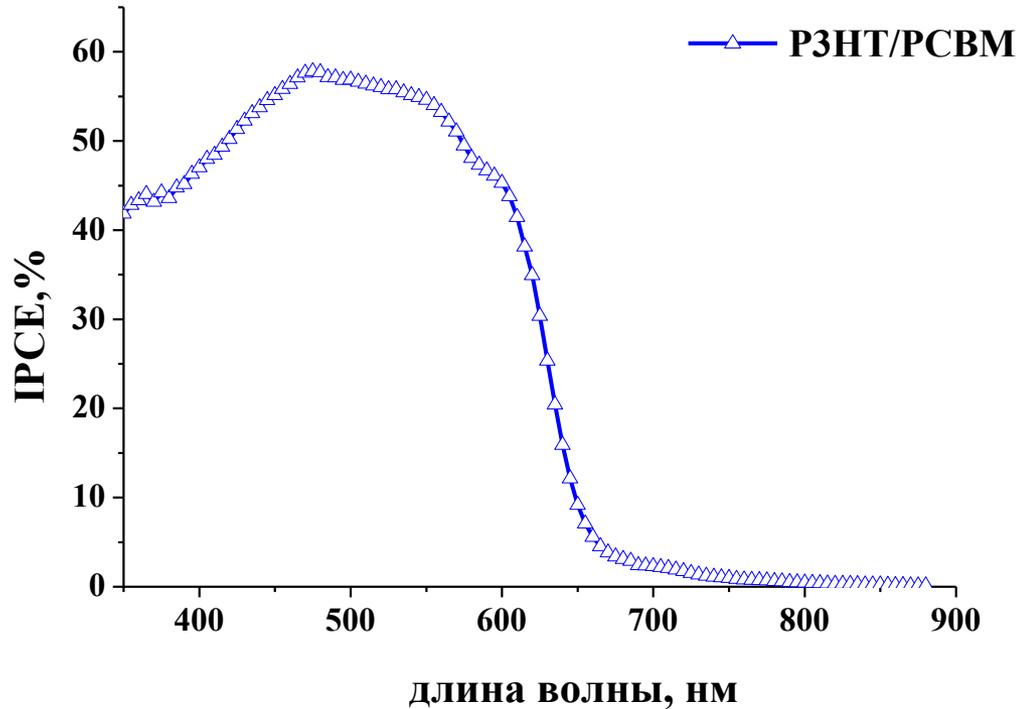
## Параметры:

- Поглощение света
- Перенос заряда
- Растворимость
- Морфология
- Уровни ВЗМО и НСМО донора и акцептора

## Устройство с объемным гетеропереходом



# Основные характеристики органической фотовольтаической ячейки



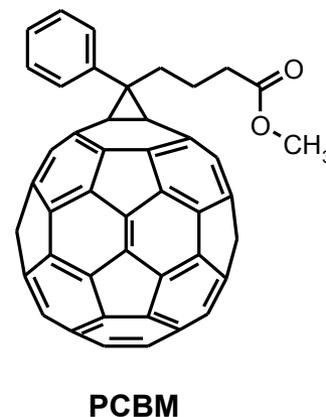
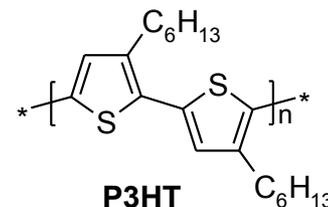
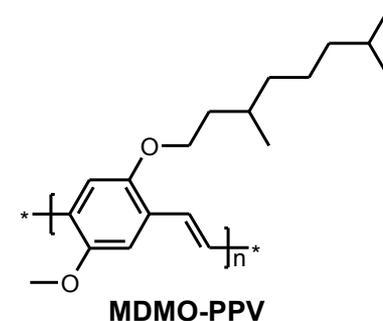
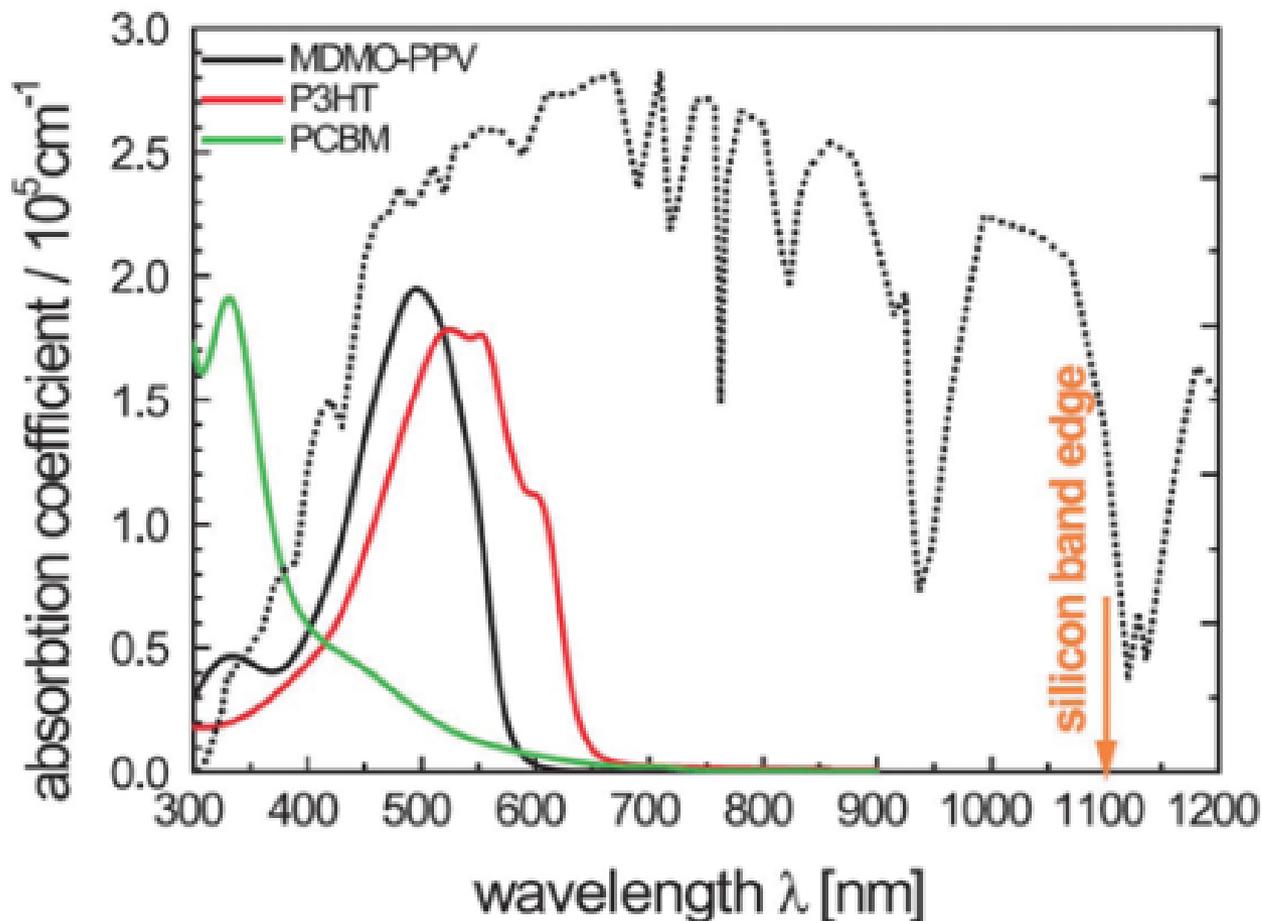
$$IPCE = 1240 \frac{J_{SC}}{\lambda_i P_{light}}$$

**IPCE** - внешняя квантовая эффективность ,  
англ.: IPCE – incident photon to current efficiency,  
EQE – external quantum efficiency

$J_{SC}$  – ток короткого замыкания,  
 $\lambda_i$  – длина волны,  
 $P_{light}$  – мощность падающего света

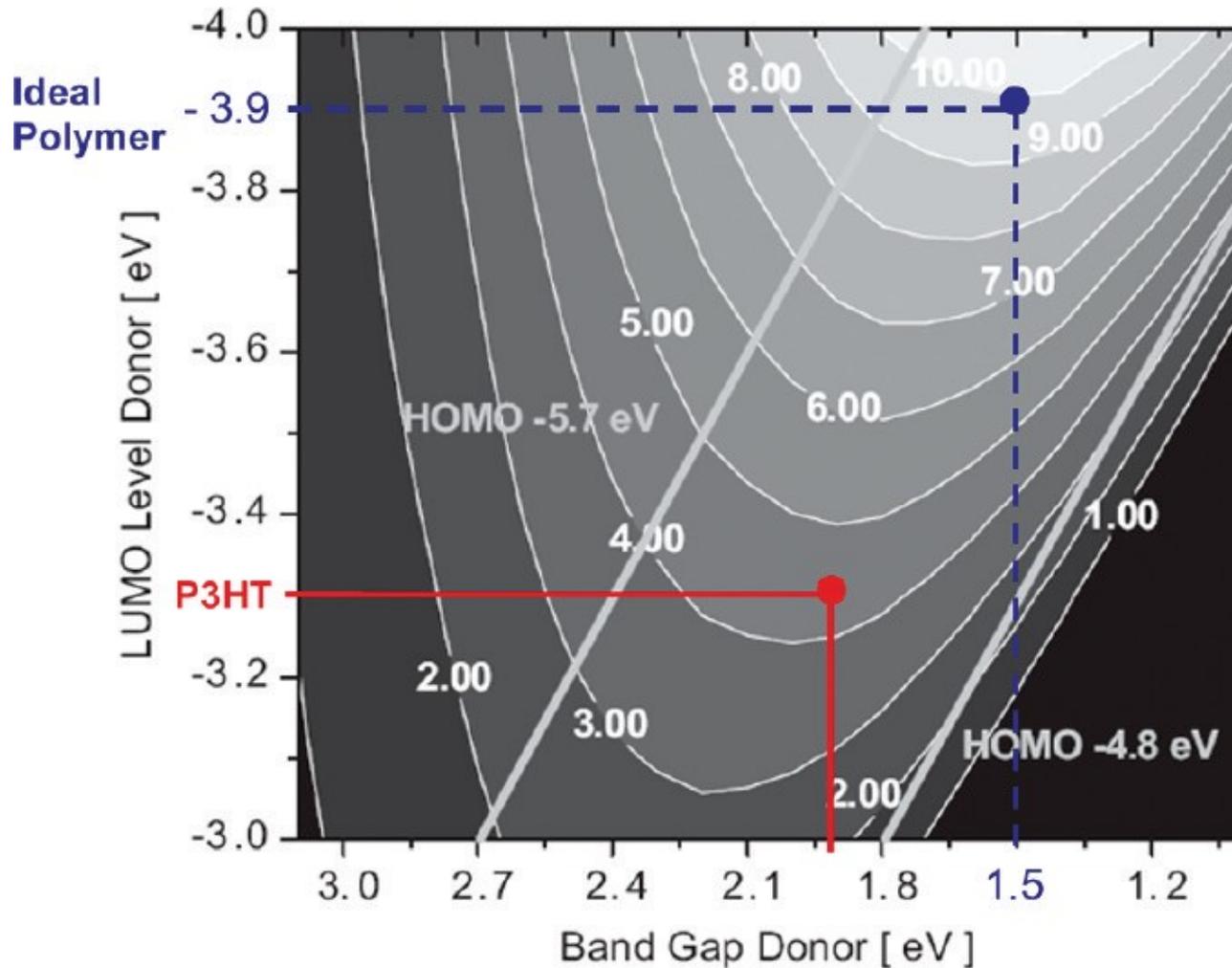
Стандартные условия тестирования представляют собой облучение симулятором солнечного света мощностью 100 мВт/см<sup>2</sup> при 298 К в условиях AM1.5G

# Спектр солнечного света AM1.5 и спектры поглощения некоторых материалов, используемых в полимерных солнечных батареях



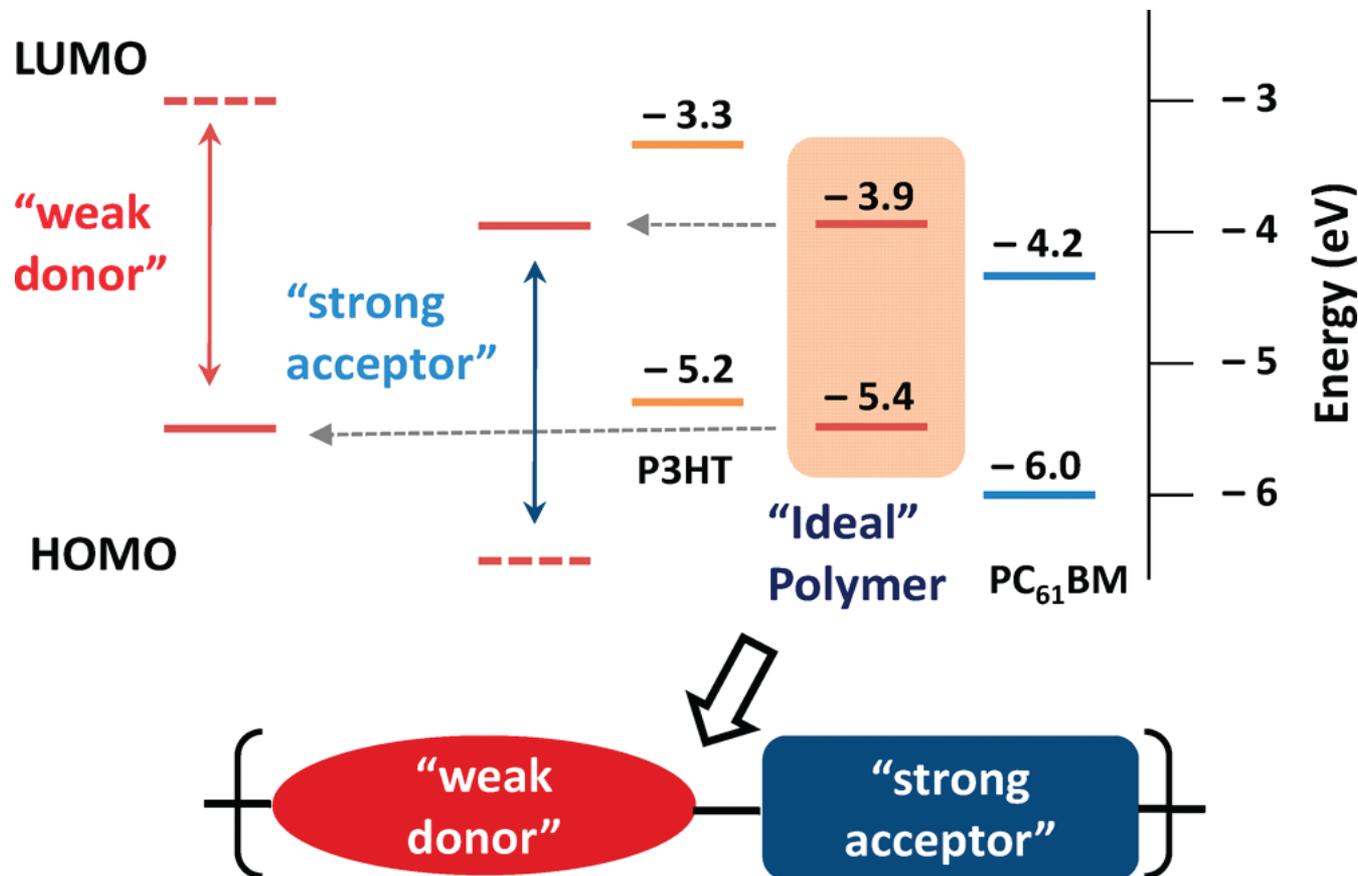
AM1.5G - Air Mass 1.5 – воздушно-массовый коэффициент, характеризующий солнечный спектр, проходящий через атмосферу, где 1,5 – толщина атмосферы, при которой работают наземные солнечные батареи.

# Расчетная эффективность «идеальной» полимерной фотовольтаической ячейки

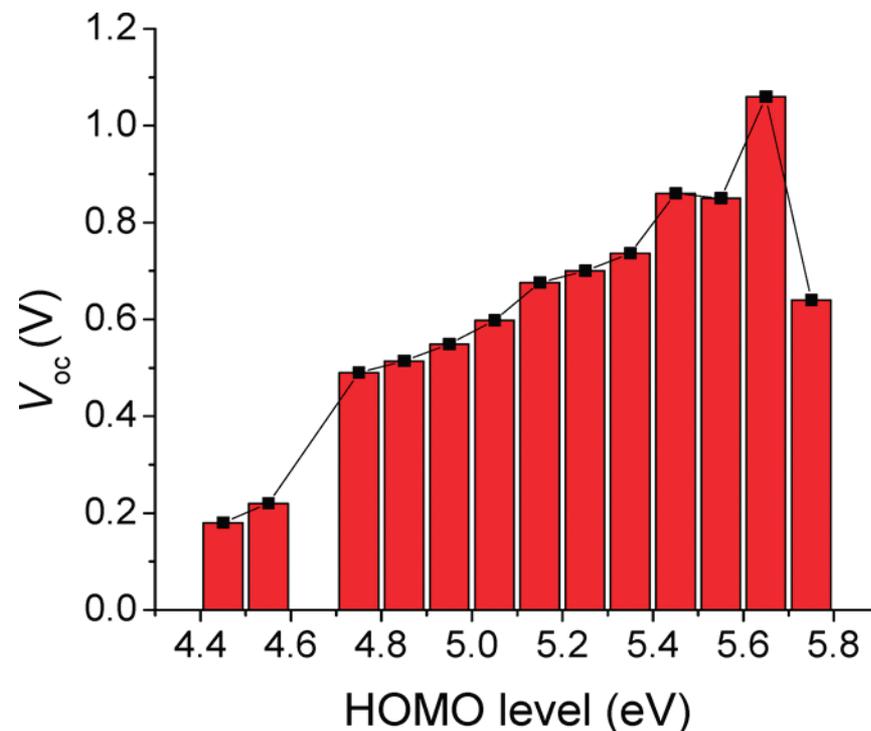
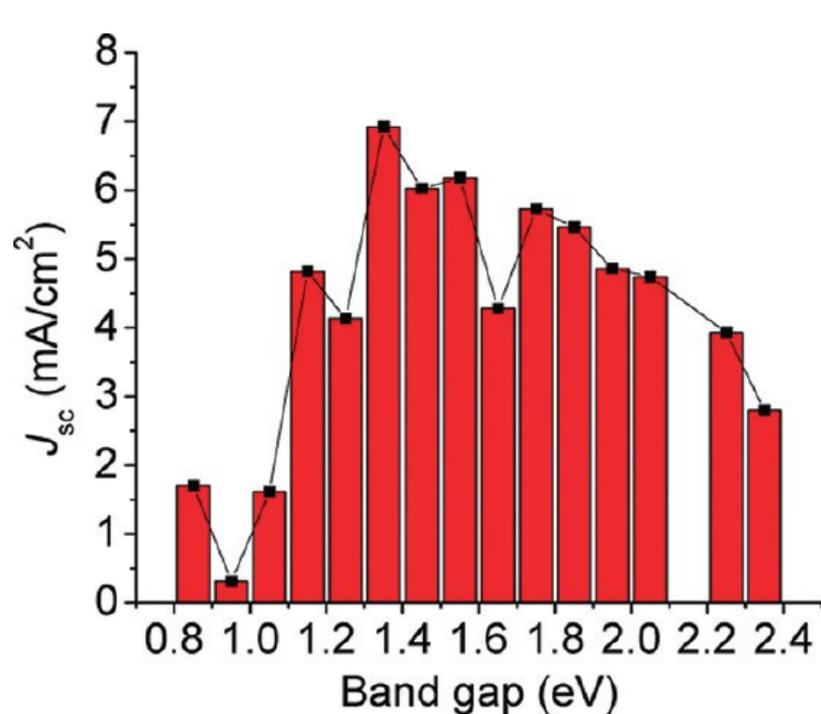


M. C. Scharber, A. J. Heeger, C. J. Brabec, et al., *Adv. Mater.* 2006, 18, 789.

# Концепция «слабый донор – сильный акцептор»

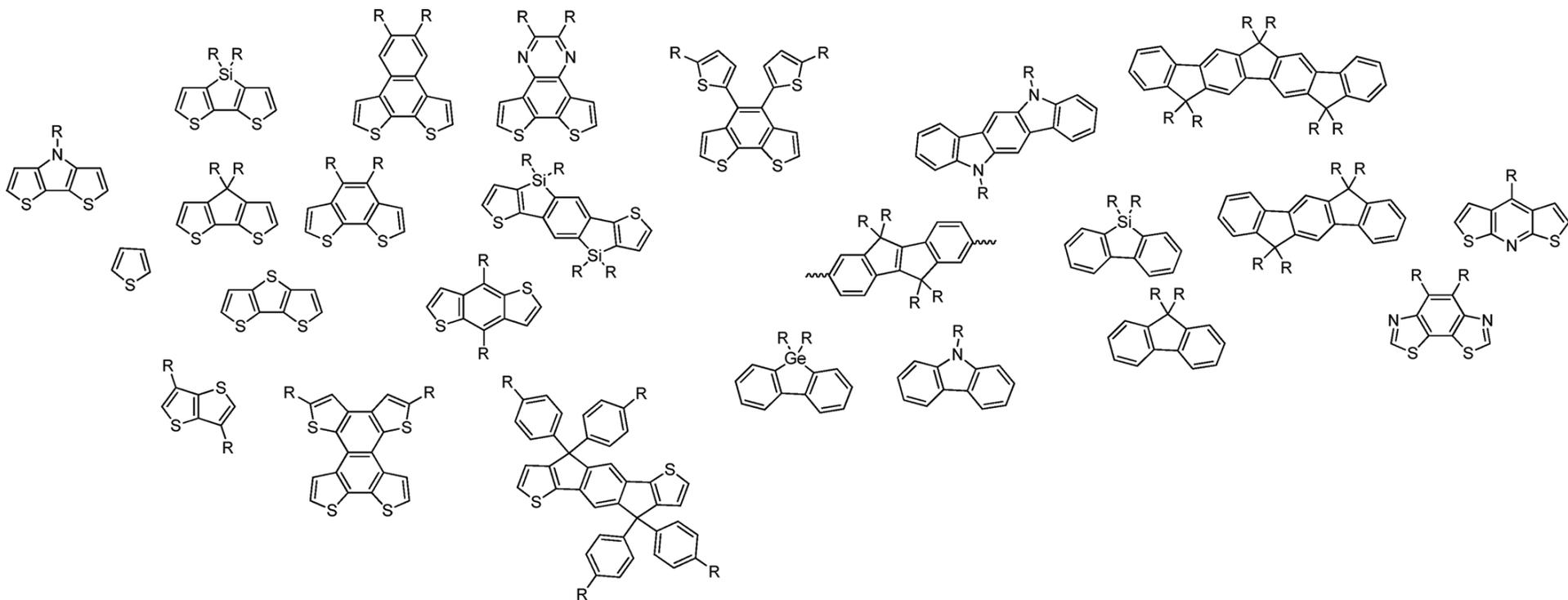


# Влияние ширины запрещенной зоны сополимера на эффективность полимерных солнечных батарей



Данные получены на основании анализа более 200 различных сополимеров и суммированы с интервалом 0.1 эВ, например, 0.80 – 0.89, 0.90 – 0.99 и т.д.

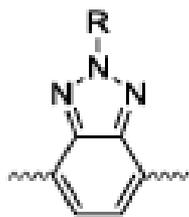
# Электронно-донорные мономерные звенья



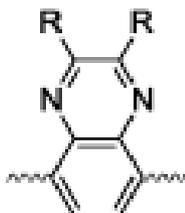
Decreasing Electron Donating Ability (empirical)

# Электронно-акцепторные мономерные звенья

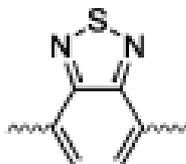
слабые акцепторные группы



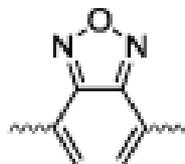
Triazole



Qx



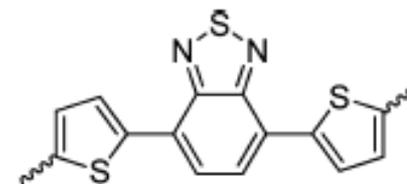
BT



BX

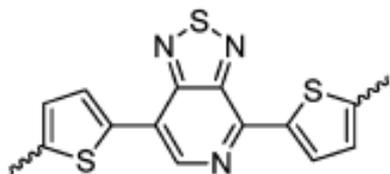


BSe

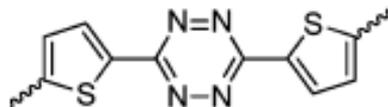


DTBT

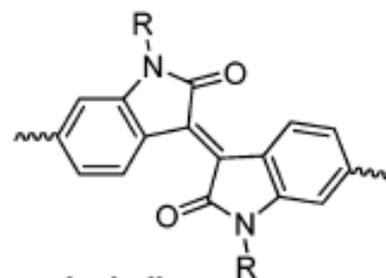
сильные акцепторные группы



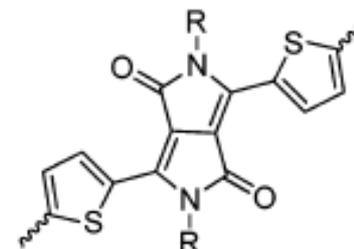
DTPyT



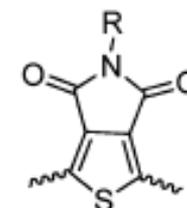
Tetrazine



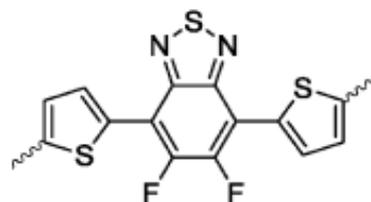
Isoindigo



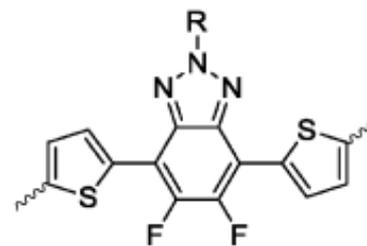
DPP



TPD

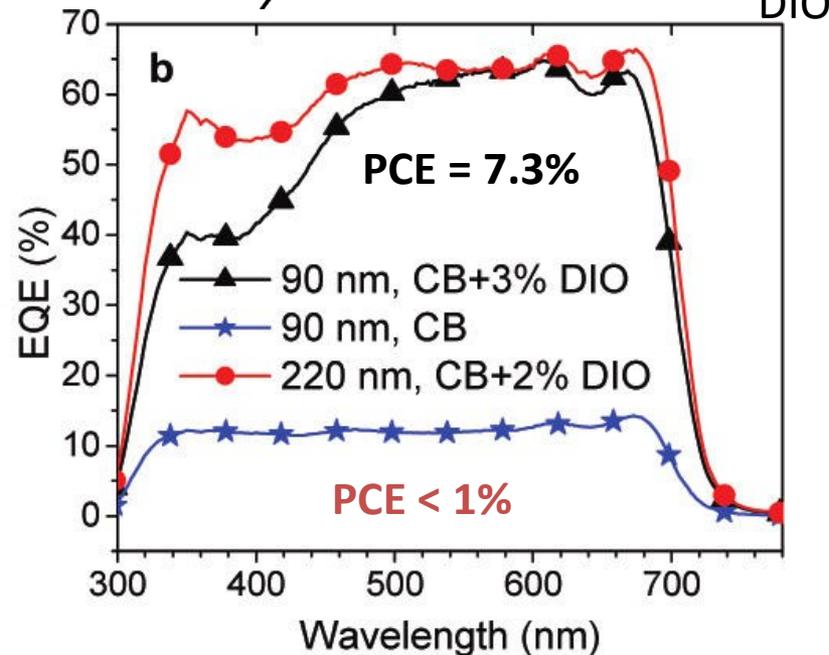
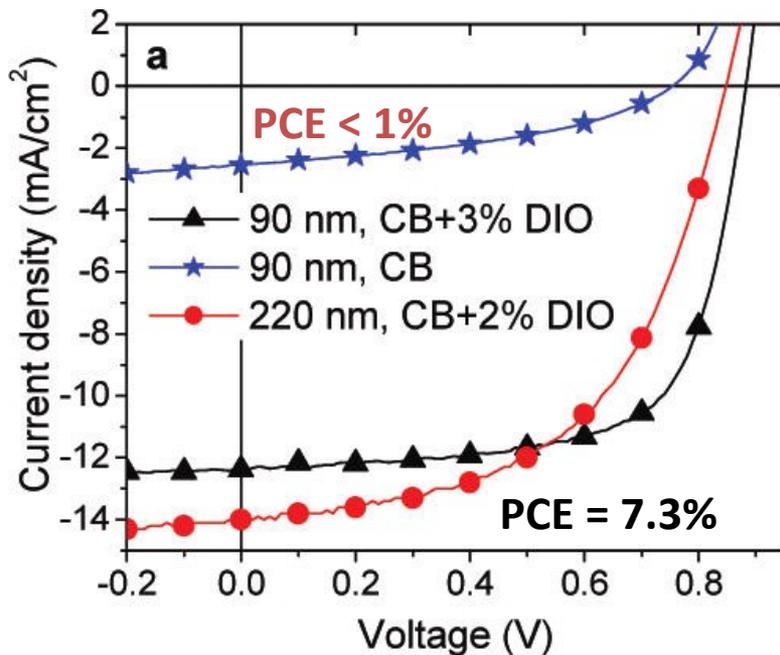
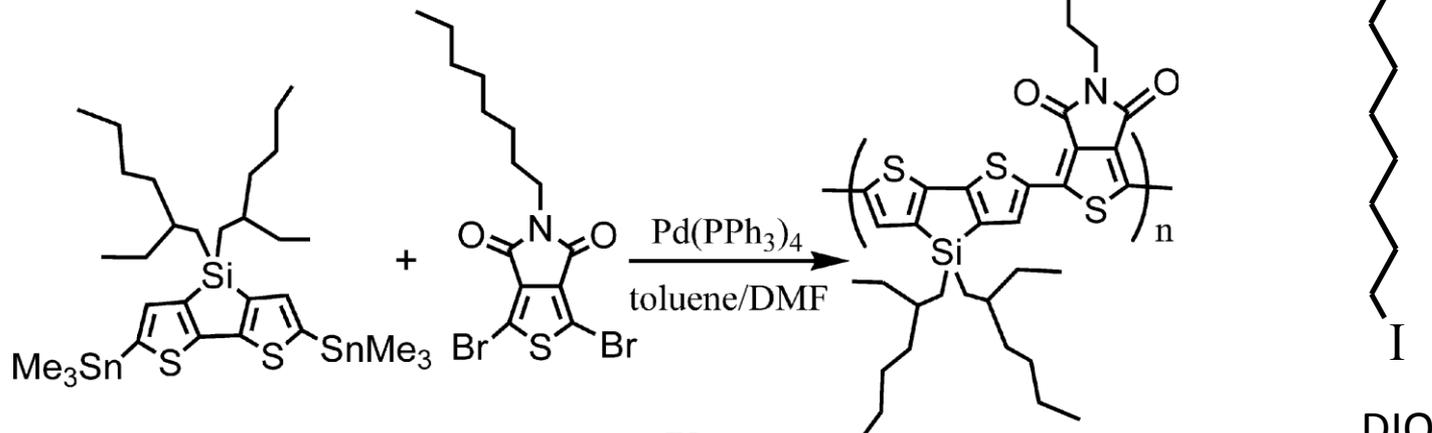


DTffBT

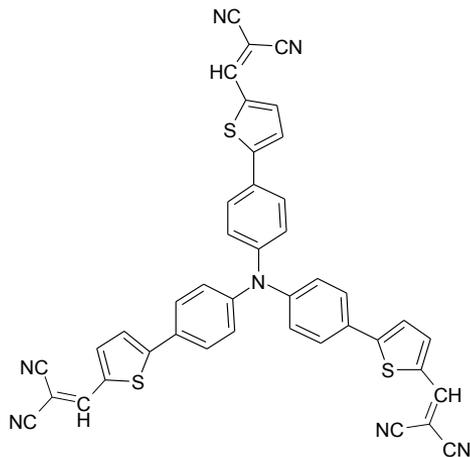


FTAZ

# Оптимизация эффективности полимерных солнечных батарей с помощью добавок

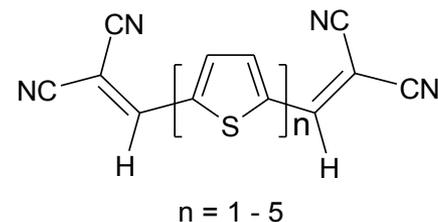
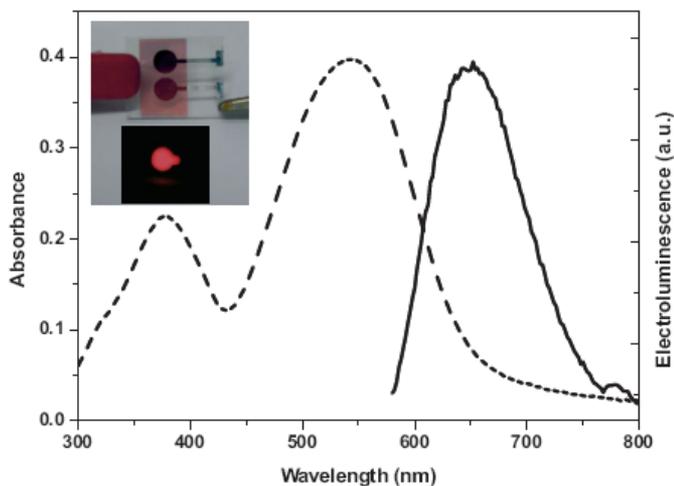


# Низкомолекулярные органические полупроводники для солнечных батарей



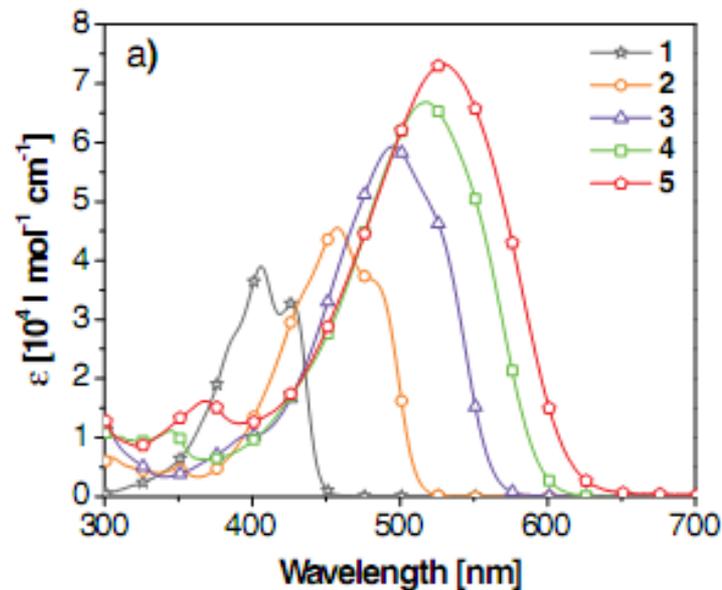
JACS. 2006, 128, 3459-3466

$\eta = 1.17\%$



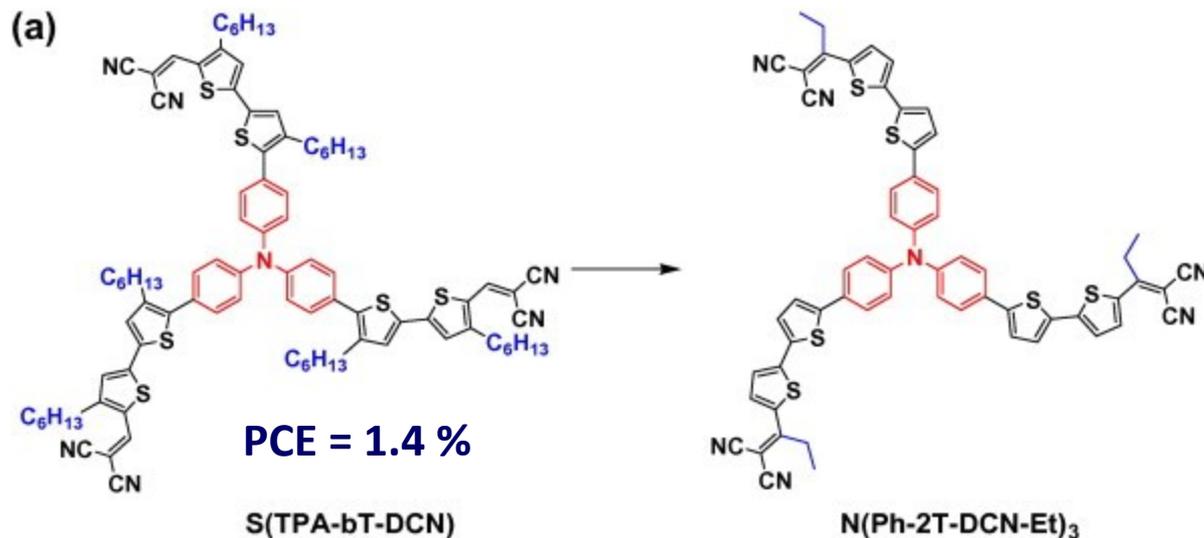
*Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 897

$\eta = 2.8\% - 5.2\%$  (вакуумная сублимация)

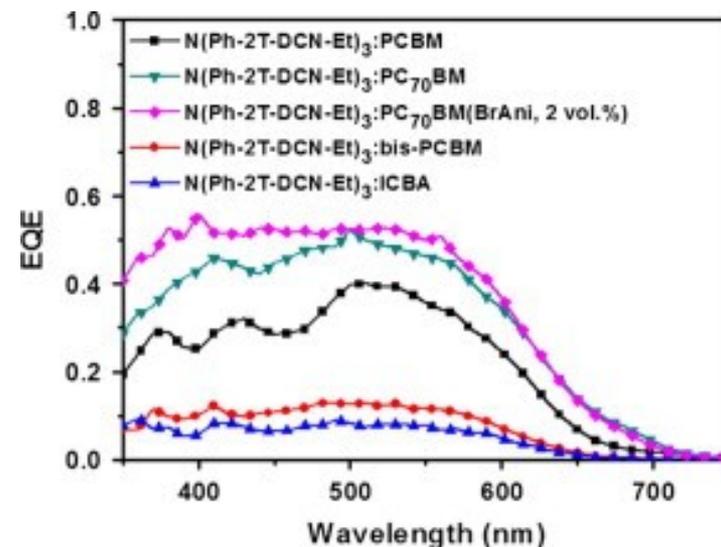
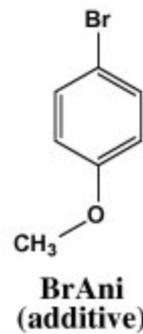
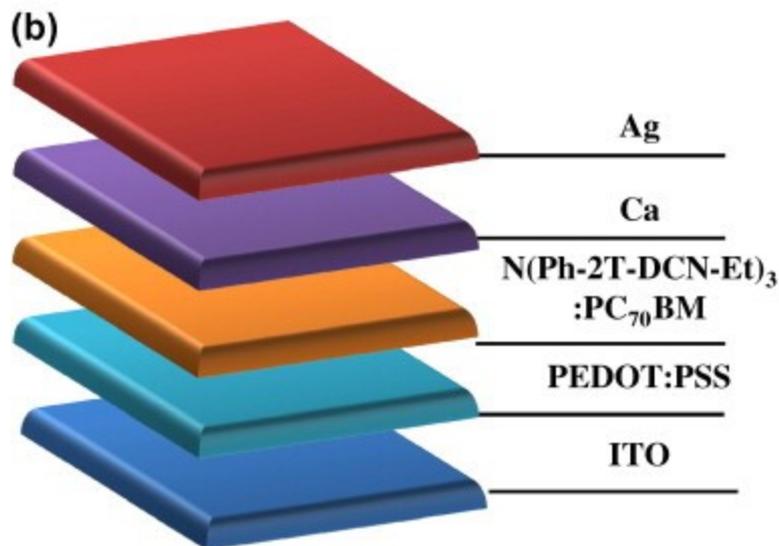


Дициановинильные заместители- сильные электроакцепторные группы, которые влияют на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) олиготиофенов, тем самым сужая ширину запрещенной зоны органического полупроводника и смещая поглощение в длинноволновую область.

# Низкомолекулярные органические полупроводники для солнечных батарей



$V_{OC} = 960 \text{ mV}$   
 $I_{SC} = 7.60 \text{ mA/cm}^2$   
 $FF = 0.50$   
**PCE = 3.6 %**



# Рост эффективности органических солнечных батарей

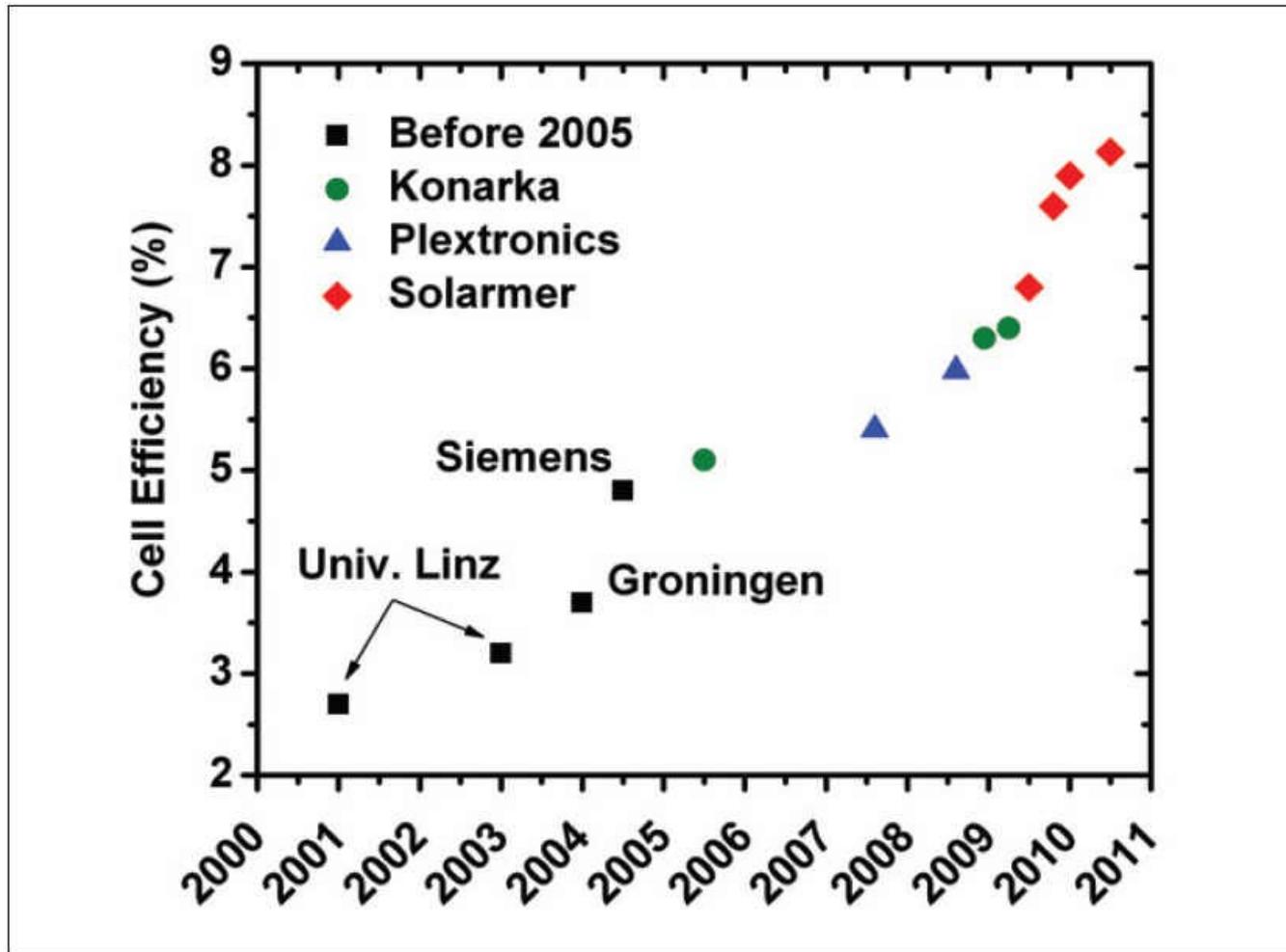


Figure 2. Certified highest OPV cell efficiency from 2001 to 2010. The data was extracted from NREL's compilation of best research solar cell efficiencies, with the exception of one data point which is certified by Newport Corp. for Solarmer in 2009. (Source: Solarmer Energy, Inc.)

# Сегодня органические солнечные батареи находятся на пороге коммерциализации

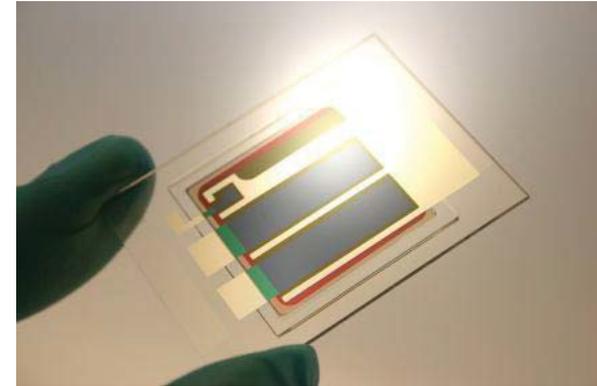


9.0 %

28.2.2012

Konarka (USA)

Polymer/fullerene



10.3 %

11.2011

Mitsubishi Chemical  
tetrabenzoporphyrin



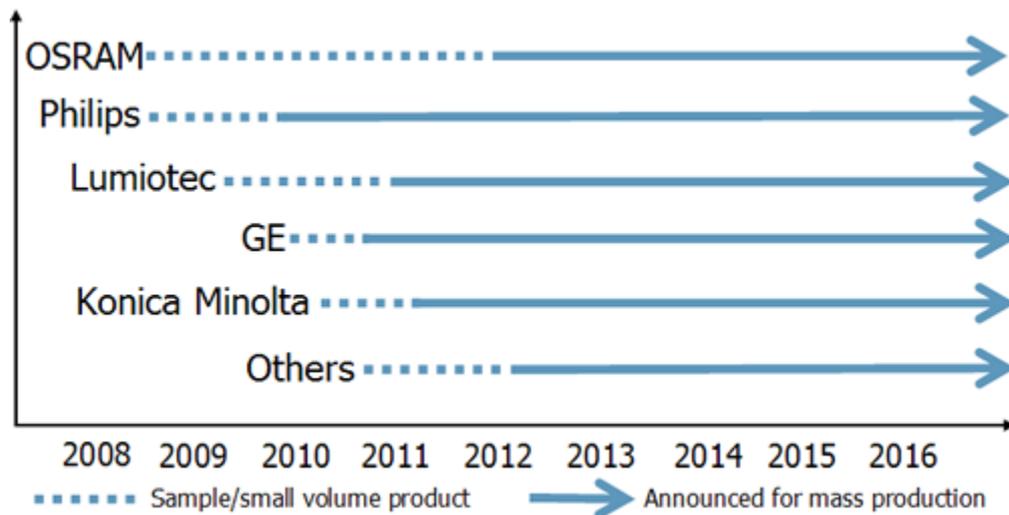
12.0 %

01.2013

Heliatek (Dresden)  
Small molecules/  
sublimation

# Рынок органической электроники

Работы в области органической электроники ведут все ведущие мировые фирмы, производящие электронику



Общий бюджет разработок оценивают в десятки млрд. долларов

Рынок материалов для органической электроники растет в быстрыми темпами:

1 млрд. долларов (2010 год) → 35 млрд. долларов (2015 год)  
→ 350 млрд. долларов (2025 год)

# Органическая электроника сегодня

На сегодняшний день органическая электроника представляет собой междисциплинарную область науки и техники, связанную с поиском новых органических веществ, обладающих рекордными (полу)проводниковыми свойствами, изучением их физико-химических характеристик и разработкой различных (опто)электронных устройств на их основе.

В настоящее время органическая электроника развивается, благодаря тесному сотрудничеству специалистов в области органической химии, химии и физики полимеров, физической химии, металлоорганической химии и катализа, электрохимии, молекулярной спектроскопии, электроники, нанотехнологий и др.

# Основные проблемы современной органической электроники

Повышение эффективности устройств

Повышение стабильности и времени жизни

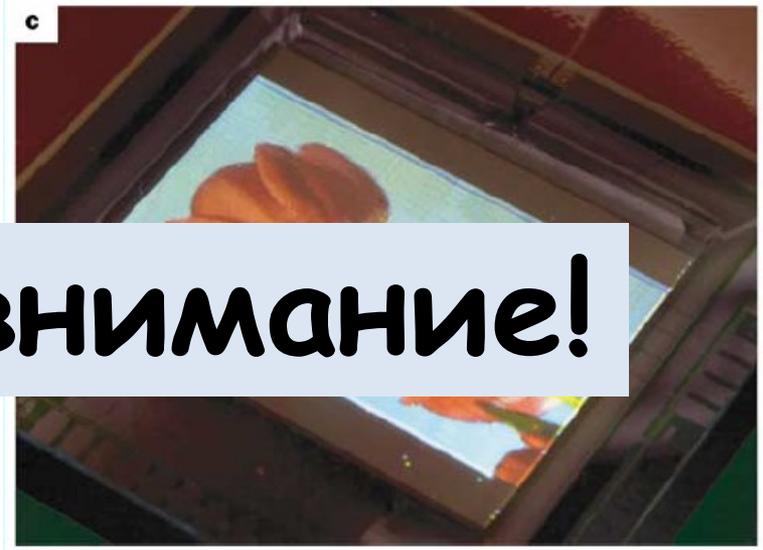
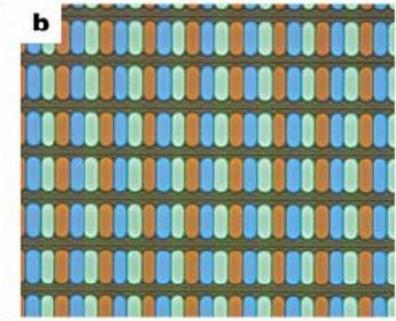
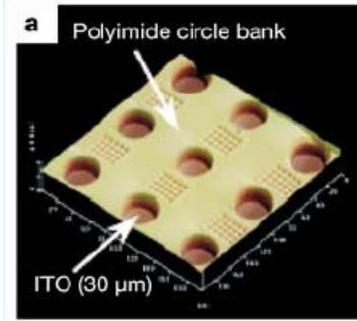
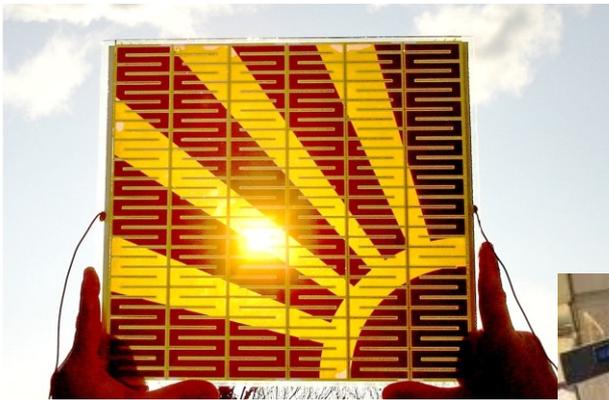
Снижение себестоимости

## Пути решения:

Поиск новых функциональных материалов

Создание эффективных барьерных материалов

Разработка новых типов устройств и способов их получения



**Спасибо за внимание!**

