



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

ORGANICKÉ POLOVODIČE A ICH APLIKÁCIE

ORGANIC SEMICONDUCTORS AND THEIR APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ GALBIČKA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. ING. JAROMÍR HUBÁLEK, PH.D.

BRNO 2011



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Tomáš Galbička

ID: 121020

Ročník: 3

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Organické polovodiče a jejich aplikace

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku organických vodičů, polovodičů a dielektrik a zmapujte techniku vrstvení z těchto materiálů. Poté navrhnete jednoduchou součástku OLED nebo PLED, ověřte vybrané procesy výroby a charakterizujte součástku vzhledem k jejich elektrickým i optickým parametrům.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 2.6.2011

Vedoucí práce: doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Bakalárska práca sa zaoberá problematikou organických polovodičov, kde sú popísané základné princípy prenosu náboja a vysvetlením ich základných štruktúr. Popísaná základná činnosť a vrstvenie jednoduchých organických súčiastok predovšetkým organickej diódy. V práci sú ďalej prakticky testované elektrické vlastnosti dvoch rôznych polymérnych diód PLED. Kde v tejto experimentálnej časti sú uvedené vlastné charakteristiky súčiastok, tak ich porovnanie pri rôznom osvetlení a vzájomné porovnanie diód.

Abstract

Bachelor's thesis deals with a problem of organic semiconductors, where are describe fundamental principles of charge transport and explanation of basic organic structures. There is described basic operation and layering of simple organic parts especially organic diode. There are practical tests of electrical properties of two different polymer diodes PLEDs. Where in this experimental part are present characteristics of these parts and them comparison at variant illumination and mutually measuring.

Kľúčové slová

Organické polovodiče, vodiče, polyméry, vodivostný pás, OLED, PLED, V-A charakteristiky

Keywords

Organic semiconductors, conductors, polymers, conducting band, OLED, PLED, V-A characteristics

Bibliografická citácia mojej práce:

GALBIČKA, T. *Organické polovodiče a ich aplikácie*. Brno: Vysoké učení technické v Brne, Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií, 2011. 45 s. Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému **Organické polovodiče a ich aplikácie** som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedeného semestrálneho projektu ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tohto projektu som neporušil autorské práva tretích osôb, hlavne som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 2. júna 2011

.....

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu semestrálneho projektu doc. Ing. Jaromírovi Hubálkovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní projektu a ďalej tiež týmu Doc. Ing. Martina Weitera z Chemickej fakulty za poskytnutie vzorkov organických LED.

V Brne dňa 2. júna 2011

.....

podpis autora

Obsah

Úvod	7
1 Klasifikácia elektrochemicky aktívnych polymérov	9
1.1 Makromolekulárne látky - polyméry	9
1.2 Konjugované polyméry.....	10
2 Redoxná transformácia a proces pohybu.....	12
2.1 Pohyb elektrónov	13
3 Organické a polymérne LED súčiastky - Light Emitting Devices	16
3.1 Predstavenie základných vlastností.....	16
3.2 Organické LED na báze malých molekúl	17
3.2.1 Materiály.....	17
3.2.2 Návrh štruktúry vrstiev	18
3.3 Polymérne svetlo emitujúce súčiastky PLED	20
3.3.1 Štruktúra a výroba PLED	21
4 Organické TFT tranzistory	23
4.1 Úvod a história.....	23
4.2 Technológia flexibilných (ohybných) substrátov	24
4.3 Požiadavky na dielektrikum hradla.....	25
4.4 Nízko nákladové výrobné procesy.....	25
4.4.1 Mikrokontaktovej tlač.....	25
4.4.2 Filmy vytvárané fotochemicky.....	26
4.4.3 Atramentová tlač.....	26
4.5 Integrácia organických TFT.....	27
4.5.1 Integrované obvody s OTFT	27
5 Experimentálna časť	28
5.1 Návrh a postup merania	28
5.2 Meranie – Výsledky merania	30
5.2.1 Meranie hrúbok vrstiev.....	30
5.2.2 V-A charakteristiky	30
5.2.3 Porovnanie V-A charakteristík medzi prvou a druhou štruktúrou diód.	34
5.2.4 Vyhodnotenie parametrov	36
5.3 Rozptyly parametrov.....	39
5.1 Zhrnutie.....	42

6	Záver.....	43
7	Bibliografia.....	44
8	Zoznam použitých skratiek, symbolov a príloh.....	45
8.1	Použité skratky.....	45
8.2	Prílohy na CD	45

Úvod

Polyméry sa dlhú dobu používali pre rôzne aplikácie len ako izolanty. Avšak v nie tak dávnej dobe bola elektrická vodivosť v polyméroch, väčšinou len vďaka neviazaným iónom, považovaná ako nežiaduca. Rozvoj vodivých polymérov začal v roku 1970, keď sa objavila nová trieda polymérov obsahujúca vysokú elektrickú vodivosť. Hlavnú úlohu v tomto objave a vývoji vodivých polymérov hrali traja vedci Alan H. Heeger, Alan G. MacDiarmid a Hideki Shirakawa, ktorý za svoj objav dostali v roku 2000 Nobelovu Cenu za chémiu. (1)

Vývoj v tejto oblasti pokračoval hlavne z dôvodov zvedavosti vedcov o pochopenie týchto systémom prenosu náboja, ktorý vzniká pri redoxných reakciách vo vodivých polymérnych materiáloch. A ako ďalšie veľmi široké sľubné využite v rôznych aplikáciách v odvetviach ako napríklad akumulácia energie, elektrokatalýza, organická elektrochémia, bioelektrochémia, elektroanalýza, senzory, elektrochromické obrazovky, mikrosystémové technológie, elektronické zariadenia, mikrovlnné premietanie a ochrana proti korózii a ďalšie iný. (1)

Po štyridsiatich rokoch výskumu v tomto odvetí sú už známe základné mechanizmy prenosu náboja v týchto materiáloch a ich ďalšie rozvíjanie do bežných aplikačných oblastí, pre ich jednoduchú a teda lacnú vyrobiteľnosť. (1)

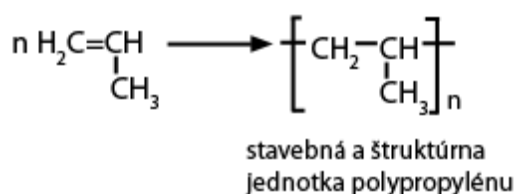
V projekte sú tieto základné mechanizmy prenosov náboja v polymérnych materiáloch objasnené a popísaných niekoľko z veľa možných aplikácií a uplatnený týchto organických materiálov v praxi. Kde sa zameriava na obecný popis týchto materiálov a použiti pri výrobe lacných, efektívnych a ľahkých zariadený.

Ako v ďalšej časti sú prakticky testované elektrické vlastnosti dvoch polymérnych diód, kde sú vyhodnocované a porovnávané ich V-A charakteristiky a rôzne parametre. Porovnávaním vlastností medzi týmito dvoma diódami PLED a ich chovanie sa pri rôznych intenzitách osvetlenia.

1 Klasifikácia elektrochemicky aktívnych polymérov

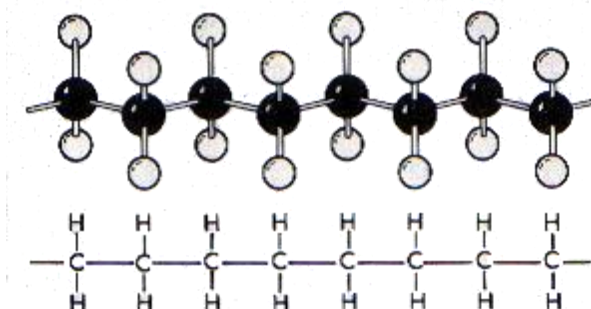
1.1 Makromolekulárne látky - polyméry

Polyméry – makromolekulárne látky, sú molekulárne látky zložené z veľkého počtu atómov viazaných chemickými väzbami do dlhých reťazcov. Tieto reťazce tvoria pravidelne sa opakujúce časti, ktoré sa nazývajú stavebné, alebo monomérmé jednotky (mery). Počet týchto stavebných jednotiek udáva polymerizačný stupeň n , hodnôt $10 - 10^6$. Zlúčeniny z nízkym polymerizačným stupňom $n < 10$ sa nazývajú oligomery, s vyšším polymerizačným stupňom sú to polyméry. Zloženie a štruktúra jednotlivých polymérov sa skladá zo stavebnej jednotky (mer), ktorá sa pravidelne opakuje a má rovnaké chemické zloženie. Štruktúrna jednotka je najjednoduchšie usporiadanie stavebných jednotiek vo štruktúre makromolekuly Obr. 1.1.



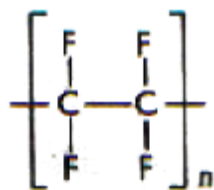
Obr. 1.1 Stavebná a štruktúrna jednotka polypropylénu (2)

Reťazce polyméru väčšinou tvoria atómy toho istého prvku, najčastejšie uhlíku, ktorého súčasťou môžu byť atómy iných prvkov – kyslík, dusík, síra. Priestorové usporiadanie stavebných jednotiek určuje štruktúru makromolekuly. Lineárne polyméry, majú základné stavebné jednotky a teda aj atómy usporiadané za sebou jedným smerom. Predstavitelia sú polyméry vznikajúce z nenasýtených uhl'ovodíkov z jednou dvojnou väzbou Obr. 1.2. (2)



Obr. 1.2 Polymér etánu (polyetylen) - najjednoduchšia lineárna štruktúra (2)

Od etánu je teoreticky možné odvodiť ďalšie polyméry náhradou atómu, alebo atómu vodíku jedným, alebo s viacerými rozdielnymi substituentami. Dostaneme štruktúrne podobné polyméry skupiny polyalkénov a vinylové polyméry Obr. 1.3. (3)



Obr. 1.3 V polyméru tetrafluóretylénu sú všetky atómy vodíku nahradené atómy fluóru (2)

Klasifikácia elektrochemicky aktívnych polymérov je možné rozdeliť na základe šírenia náboja a podľa prepojenia chemického zloženia polyméru.

- Protón(ionovo) vodivé polyméry
- Elektrónovo vodivé polyméry
 - Redoxné polyméry
 - Elektronicky vodivé polyméry (1)

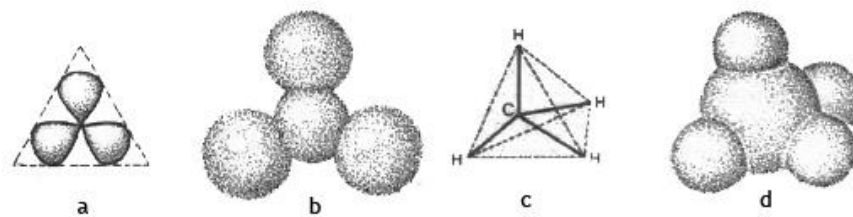
Rozdelenie polymérov podľa štruktúry makromolekúl na:

- Konjugované molekuly: Ak sa v štruktúre (reťazci) pravidelne striedajú jednoduché a dvojité, prípadne trojité chemické väzby jedná sa o konjugovaný polymér.
- Poly aromatické molekuly: sú to skupiny aromatických uhlíkovodíkov s najmenej dvoma uzatvorenými cyklami s delokalizovanými väzbami, benzénovými jadrami.
- Polyheterocyklické molekuly: sú tu cyklické zlúčeniny z najmenej dvomi rôznymi základmi ako začlenené do reťazcu atómu. (4)

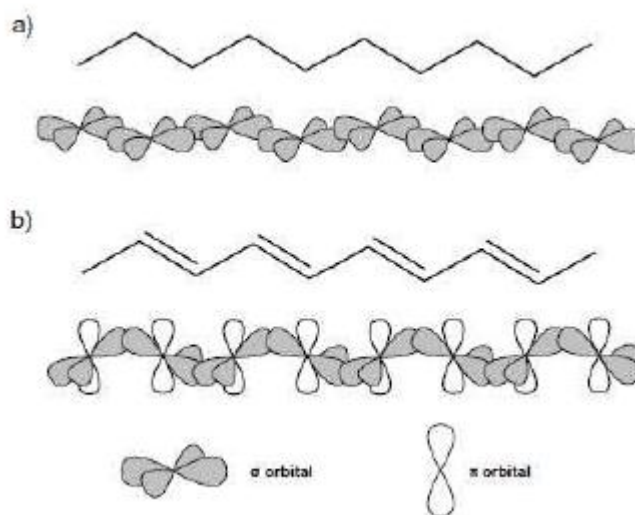
1.2 Konjugované polyméry

Majú elektróny organizované skôr v pásoch ako v diskretných hladinách, ich základné stavy sú buď to kompletne obsadené, alebo prázdne. Štruktúra pásu konjugovaných polymérov vychádza z interakcie π -orbitalov opakujúcich sa jednotiek v polymérnom reťazci.

Pri tetraedálnej sp^3 hybridizácii Obr. 1.4 a Obr. 1.5, v ktorej sa nachádza atóm uhlíku, je obklopený štyrmi σ -väzbami. Valenčné elektróny sú lokalizované v molekulovom orbitály a teda nemôže prísť k prenosu náboja. Ale u štruktúrne najjednoduchšieho polyméru polyacetylénu je atóm uhlíku v trigonálnej sp^2 hybridizácii viazaný tromi σ -väzbami Obr. 1.4 a 1.5. Keďže molekula obsahuje aj dvojné väzby zostáva každému uhlíku ešte po jednom elektróne v orbitály $2p_z$, ktoré vytvoria nový orbitál. Tieto elektróny sú delokalizované pozdĺž celého reťazca, a účastina sa na prenose náboja. Nesú názov π -elektróny a ich väzba je označovaná ako π -väzba. Π -orbitály sú z polovice obsadené elektrónmi, takže dva elektróny opačného spinu patria jednému atómu uhlíku. Následkom toho sú dĺžky väzieb medzi susediacimi atómami uhlíku nerovnomerné a pás je rozdelený na plne obsadený π -valenčný (HOMO) a neobsadený π^* -vodivostný (LOMO) pás s určitou energiou medzi týmito pásmami. (viď. Obr. 1.3 v kapitole 3.1) Výsledkom je vznik konjugovanej molekulárnej štruktúry s alternujúcimi jednoduchými a dvojitými väzbami medzi atómami uhlíku. (5)



Obr. 1.4 Znáozornenie hybridných orbitálov sp^2 (a, b) a sp^3 (c, d) (6)



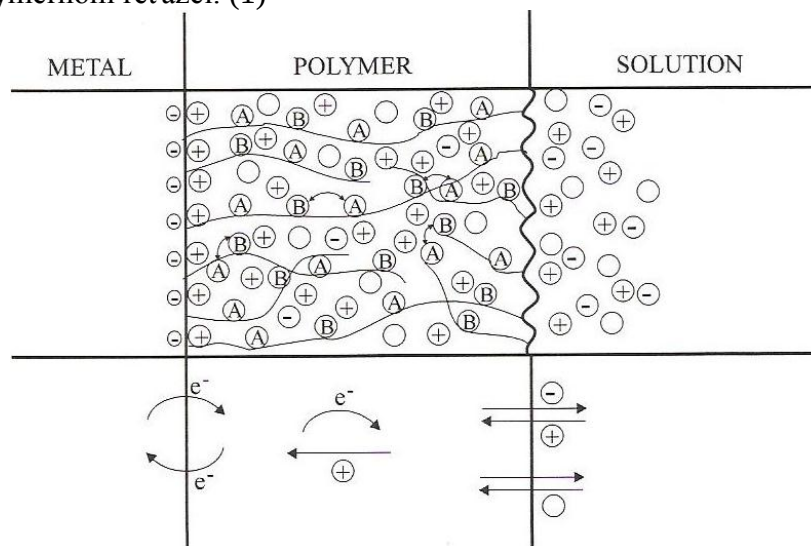
Obr. 1.5 Schematické znázornenie atómových orbitálov v elektrónovej štruktúre. a) polyetylénu b) trans-polyacetylénu. V polyetyléne je každý atóm uhlíku viazaný štyrmi σ -väzbami z inými atómami (2 atómy uhlíku 2 atómy vodíku). V polyacetyléne je atóm uhlíku viazaný tromi σ -väzbami a jednou π -väzbou, čo má za následok striedanie jednoduchých a dvojných väzieb. (5)

2 Redoxná transformácia a proces pohybu

Objasnenie podstaty prenosu náboja a procesov pohybu v elektrochemicky aktívnych polyméroch môže byť najzaujímavejší teoretický problém v tomto odvetí. Avšak veľmi zložitá úloha kvôli svojej komplexnej povahe týchto systémov.

V prípade klasických elektród, elektródová reakcia, ktorá zahŕňa ohromný pohyb elektro - aktívnych druhov z roztoku na povrch elektródy a pohyb elektrónu na povrch elektródy. Polymérna elektróda (Obr. 2.1) je definovaná ako postupný elektrochemický systém, v ktorom sú tri fázy v poradí, prvý vodič (zvyčajne kov), druhý vodič (elektrolytický roztok) medzi ktorými je elektrochemicky aktívny polymér. Polymérna vrstva je viac menej pripojená ku kovu hlavne adsorpciou (adhéziou).

Základné pozorovanie, ktoré by malo byť objasnené je, že dokonca hrubá polymérna vrstva, v ktorej sú redoxné siete ďaleko od povrchu kovu 100-10 000 nm (to zodpovedá povrchovej koncentrácii redoxných centier $\Gamma = 10^{-8} - 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$). Pri klasickej teórii jednoduchého prenosu elektrónov dochádza k interakcii medzi elektródami vo veľmi krátkej vzdialenosti a elektróny môžu tunelovať medzi kovom a aktívnymi časticami v roztoku. V prípade polymérnych elektród aktívne časti polyméru nemôžu dosiahnuť povrchu, pretože sú viazané v polymérnom reťazci. (1)



Obr. 2.1 Schéma polymérnej elektródy. Výmenou elektrónu na rozhraní kov/polymér dochádza k šíreniu elektrónu cez polymérny film reakciou výmeny elektrónov medzi jednotlivými redoxnými párami A a B, alebo k elektronickej vodivosti cez polymérny reťazec. Proces výmeny iónov nastane na rozhraní polymér/roztok, v jednoduchom modeli vstupujú proti iónu do polyméru a kompenzujú dosiahnutí náboj v polyméru. (1)

Objasnenie podstaty prenosu náboja v polyméroch je nasledujúci. Prenášanie náboja v polyméroch môže dochádzať buď cez výmenu elektrónu medzi susediacimi redoxnými centrami (hoppingov jav), alebo pohybom neviazaných elektrónov cez konjugované väzby (elektronická vodivosť), ktoré sprostredkovávajú prenos náboja po týchto väzbách. Konjugácia je pravidelné striedanie jednoduchých a dvojtych väzieb v molekulárnej štruktúre. Príkladom môže byť štruktúrne najjednoduchší polymér polyacetylén, ktorý pri dopovaní parami jódu vykazuje vzrast vlastnej vodivosti asi miliónkrát. Pri tejto vodivosti je

prenos náboja silene viazaný na preskok medzi jednotlivými reťazcami polyméru, oveľa menšia vodivosť ako pri kovoch. Avšak vhodným mechanickým usporiadaním vnútorných väzieb štruktúry polyméru je možné dosiahnuť znateľne vyšších vodivostí vo smeru natočenia týchto väzieb. (1)

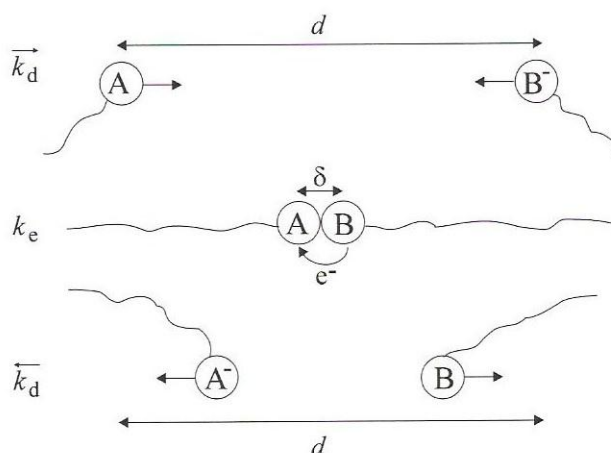
Polyméry, v ktorých sa vyskytuje elektronická vodivosť sa nazývajú vodivé polyméry, elektronicky vodivé polyméry, alebo vlastne (intrinzičky) vodivé polyméry ICP – intrinsically conducting polymers. Tieto polyméry môžu byť popísané vodivostným pásom rovnako ako kovy a polovodiče. Elektrochemická reakcia, zvyčajne oxidácia, nevodivých foriem týchto polymérov vedie k pre usporiadaniu makromolekulových väzieb a k značnému vytvoreniu konjugovaných väzieb. Kde je pravdepodobnejšie, že nastane elektrónovo hoppingov jav medzi reťazcami (medzi reťazcová vodivosť) a poruchami reťazcu. (1)

Polymérna elektróda, ktorá je zložená z troch častí, vodič - kov, polymér a vodič - roztok, kde na rozhraní kov - polymér dochádza k prenosu elektrónov cez povrch tak paralelne k tomu dochádza k prenosu iónov na rozhraní kov - roztok. Týmto sa zachováva elektro neutralita v polymérnom filme. Teda polymér, alebo redoxné centrá budú mať pozitívny, alebo negatívny náboj ako dôsledok redoxných reakcií, kde je tento náboj kompenzovaný protiiónmi t.j. že polymérna fáza je vždy neutrálna. (1)

2.1 Pohyb elektrónov

Vo vedení elektrického náboja (elektrónov) sa okrem medzireťazcovej vodivosti voľných elektrónov, ktorá poskytuje veľmi veľkú vlastnú vodivosť, taktiež podieľajú rôzne hoppingové a tunelové procesy, ktoré zabezpečujú jeho nevlastnú vodivosť.

Základným procesom je prenos elektrónu z donorového orbitálu reduktantu (napr., Fe^{2+}) na akceptorový orbitál oxidantu (napr., Fe^{3+}), čo zodpovedá orbitálom HOMO a LUMO. Táto rýchlosť pohybu (prenosu) elektrónov je veľmi vysoká 10^{-16}s , avšak je veľmi závislá na rôznych faktoroch, usporiadanie vnútorných väzieb $10^{-13} - 10^{-14}\text{s}$, orientácia dipólov v roztoku $10^{-11} - 10^{-12}\text{s}$ (príklad: molekuly vody v hydratačnej sfére), a čas usporiadania ionickej atmosféry 10^{-8}s . Pravdepodobnosť pohybu elektrónu tunelovaním závisí na vzdialenosti medzi časťami, kde prebieha výmena elektrónu. Môže nastať pri stretnutí medzi dvoma molekulami. Nastáva reakcia výmeny elektrónu difúziou, na základe difúzných koeficientov Obr. 2.2. (1)



Obr. 2.2 Mikroskopická schéma procesu výmeny elektrónu izotermickou difúziou. Horná časť znázorňuje ako druhy A a B^- začínajú difundovať k sebe zo svojej rovnovážnej vzdialenosti d z difúznym koeficientom k_d . Ďalšia úroveň je „priamy“ presun elektrónu po formácii predchádzajúceho komplexu, charakterizovaného rýchlostným koeficientom k_e , a priemernou vzdialenosťou redoxných centier $\delta = r_A + r_B$. Spodná časť popisuje separáciu produktov A^- a B^+ . (1)

Elektronická vodivosť polyméru sa vyskytuje v polyméroch s polykonjugovanými, polyaromatickými a polyheterocyklickými makromolekulami. Tie sa líšia od redoxných polymérov svojou vlastnou vodivosťou v dopovanom stave. Dopovaný stav v konjugovaných polyméroch je v podstate reakcia prenosu náboja, z časti oxidáciou, alebo menej často redukciou polyméru. Elektronická vodivosť vykazuje značný nárast vodivosti až 10-12 rádov rozsahu zo svojej nízkej hodnoty v nenabitom stave. V porovnaní s polovodičmi, alebo izolantmi, do hodnôt $1-1000 \text{ Scm}^{-1}$ až na 10^5 Scm^{-1} v porovnaní s kovmi. (1)

Pohyblivosť náboja v počiatku je celkom malá, až pri vyššom náboji sa prudko zvýši vodivosť než náboj a potom sa ustáli, alebo dokonca klesne. Tento začiatok vodivosti je interpretovaný ako prechod izolátor - kov rôznych elektrón - elektrón interakcií. ESR (electron spin resonance) meraním bola zistená veľká koncentrácia nepárových elektrónov, ktorá dosiahne svojej maximálnej koncentrácie už pri relatívne nízkom náboji, zvyčajne pred zvýšením na vysokú vodivosť, a potom koncentrácia nepárových elektrónov zanikne.

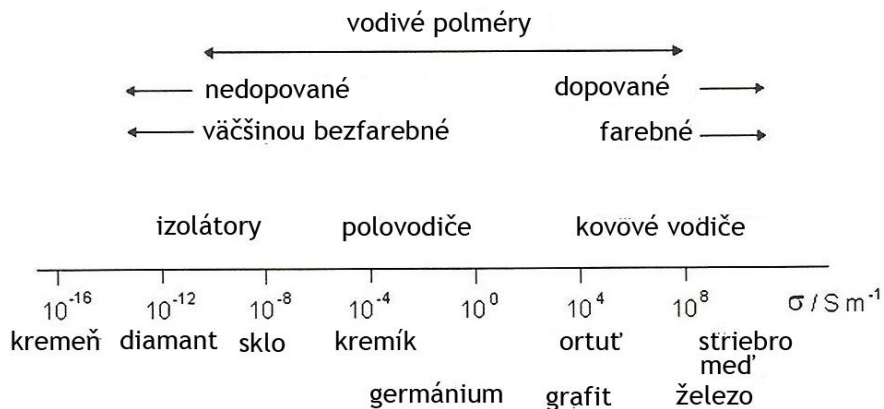
V makroskopickej mierke môže byť prenos náboja v polyméru z intrinžickou vodivosťou (t.j. vodivosť pozdĺž konjugovaného reťazca) popísaný z hľadiska pásmovej teórie. Kde je pre polovodiče relatívne malá energia na prekonanie zakázaného pásu a oveľa väčšia pre izolanty. Neutrálny, nedopovaný polymér má plný valenčný pás a prázdny vodivostný pás oddelený zakázaným pásom. Chemickým, alebo elektrochemickým dopovaním dochádza ku generovaniu úrovni polarónu¹. Kde ďalšia oxidácia vedie k vytvoreniu bipolaronových² pásov

¹ Polarón je kvazičastica skladajúca sa z náboja a jeho sprevádzajúceho polarizačného poľa, ktoré je vytvorený tým, keď sa častica pohybuje v materiáli tak svojím nábojom reaguje (elektromagnetickou interakciou) z iónmi mriežky materiálu bude permanentne obklopená lokálnou polarizáciou mriežky a mierne ich vychýľovať zo svojich rovnovážnych pozícií (čiže elektrón negatívne nabitá častica mierne k sebe priťahuje kladné ióny a odpudzuje záporné ióny) a pohybom elektrónu je doprevádzaná aj deformácia mriežky. (10)

² Bipolarón: Výsledná polarizácia mriežky materiálu sa chová ako potenciálová jama, ktorá zabráni pohybu náboja, teda zníži vodivosť. Polaróny majú spin, avšak dva polaróny v tesnej blízkosti sú bez spinu a tento jav sa nazýva bipolarón. (10)

energie v zakázanom páse. Pretože je celková veľkosť polyméru obmedzená taktiež sa do vedenia náboju zapojí aj medzireťazcová vodivosť, ktorá má veľmi veľkú vodivosť ak je dlhý bezdefektový polymérny reťazec. (1)

Vodivosť sa so zvyšujúcou teplotou znižuje, a zvyšuje sa so zvyšujúcou molárnou hmotnosťou polyméru, rovnako ako pri kovoch. Na obrázku Obr. 2.3 je uvedené vodivostné rozloženie vodivých polymérov. (1)



Obr. 2.3 Znáozornenie rozloženia elektronických vodivostí vodivých polymérov v porovnaní s ostatnými materiálmi. (1)

3 Organické a polymérne LED súčiastky - Light Emitting Devices

3.1 Predstavenie základných vlastností

Materiály ako konjugované polyméry boli známe ako vykazujúce veľkú fotoluminiscenciu, teda ako vhodný kandidát pre využitie vo fotoelektronike pre telekomunikáciu a zobrazovacie aplikácie. Avšak praktické využitie nebolo možné kvôli veľkému riadiacemu napätiu a veľmi malému prenosu náboja v jednom kryštály. Využitím tenko - vrstvom technológií a nanášania sa problém z vysokým napätím eliminoval. Efektivita týchto zariadení bola však stále veľmi malá. Tang a Van Slyke (8) vyrobili nízkonapäťové (10 V) svetlo žiariaci organické LED zariadenie z tenkého filmu triarylamines a tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq_3). Tento rozvoj nasledoval hneď po ukážke fotoluminiscencie v konjugovanom polymérnom filme na báze poly(p-phenylenevinylene) (PPV). Rovnako po tomto sa rozvinul vývoj polovodičových polymérov, organických FET na báze (α -sexithienyl a pentacene) s podobnými vlastnosťami ako anorganické FET. (8)

Lacné, efektívne a ľahké tenké panelové zobrazovacie zariadenia, by boli užitočné v širokej oblasti využitia v moderných aplikáciách vrátane televízie a počítačových monitorov. Súčasný trh ponúka panely na princípe tekutých kryštálov, ktorá ponúka vysokú intenzitu farieb. Slabé stránky tejto technológie sú vysoké výrobné náklady, spotrebu podsvietenia, vysokú odozvu a úzke pozorovacie uhly. Ak chceme konkurovať tejto technológii, musí elektroluminiscenčný materiál dosiahnuť: riadiace napätie menej než 5 V, životnosť viac ako 10 000 hodín (čas, pri ktorom sa degraduje počiatočná hodnota konštantného prúdu na polovicu), fungovať pri teplotách -30 až 80 °C, s kvantovou účinnosťou 2 – 5 % (0,02 - 0,05 fotóny/elektróny). (8)

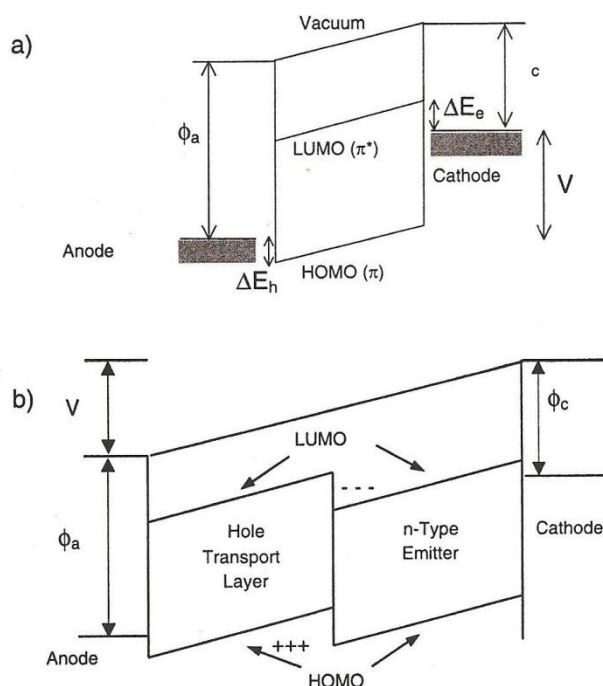
Organický filmy sú v podstate amorfné, pohyblivosť nosičov je 3 až 6 rádov nižšia ako u amorfného Si pri izbovej teplote. Pohyb náboja sa dá charakterizovať teóriou polarónov, ktoré rekombinujú a vytvárajú excitované stavy, alebo Frenkelové excitóny. Elektrické vstrekovanie vyvoláva jedno Singlet ($S = 0$) a trojitý Triplet ($S = 1$) excitóny³ odlišené celkovým spinovým kvantovým číslom. Pod vplyvom elektrického poľa prúdia cez polymérny film elektróny a diery. Ak sú dostatočne blízko vytvorí sa viazaný stav, alebo excitón. Avšak iba spiny 0 (Singlet) sa rozkladajú žiarením. Spin 1 (Triplet) sa rozkladajú nežiarivo, emitovaním fotónov do priestoru, čo je následne premenené na teplo. (8)

V porovnaní s anorganickými LED, popisanie organických LED zariadení, kde sú valenčný a vodivostný pás nahradené najvyšším obsadeným molekulárnym orbitálom (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital⁴) a najnižším neobsadeným molekulárnym orbitálom (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A tieto materiály sú charakterizované ich ionizačným potenciálom, alebo energiou medzi HOMO a úrovňou vákua, alebo LUMO a úrovňou vákua. Obr. 3.1 zobrazuje pásový diagram OLED štruktúry, kde Φ_c a Φ_a sú výstupné funkcie katódy a anódy, ΔE_e a ΔE_h sú vstrekovacie bariéry pre

³ Excitón: je viazaný stav elektrónu a diery spojené medzi sebou elektrostatickou Coulombovou silou. Je to elektricky neutrálna kvazičastica.

⁴ Molekulárny orbital je matematická funkcia popisujúca vlnové chovanie elektrónu v molekule, určuje pravdepodobnosť nájdenia elektrónu v určitej oblasti. Sú vytvorené skombinovaným atómových, alebo hybridných orbitalov v molekule, alebo iných molekulárných orbitalov skupín atómov. (11)

elektróny a diery. Ukazuje ako je možno nastaveným HOMO a LUMO hladín riadiť prenos elektrónov a dier v materiály. (8)

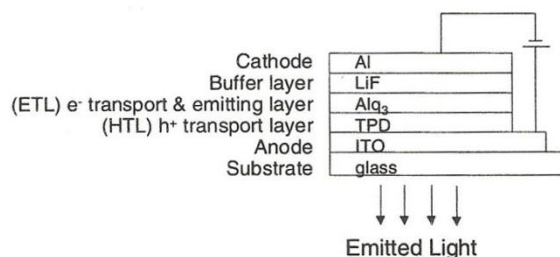


Obr. 3.1 OLED diagram energetických hladín pre a) jednovrstvové a b) dvojvrstvové zariadenie, ukazuje akumuláciu náboja medzi jednotlivými rozhraniami vrstiev pre dierový transport a emitujúce vrstvy. (8)

3.2 Organické LED na báze malých molekúl

3.2.1 Materiály

Materiály na báze malých molekúl možno rozdeliť do niekoľkých funkčných skupín: materiály na vstrekovanie dier (hole transport emitters), materiály na transport dier (hole transport materials), materiály na blokovanie dier (hole blocking materials), materiály na transport elektrónov (electron transport materials), materiály na vstrekovanie elektrónov (electron transport emitters). Základná štruktúra OLED je zobrazená na Obr. 3.2, dve elektródy z ktorých jedna musí byť transparentná, organický prenos dier, prenos elektrónov, a emitujúce vrstvy. Anódy býva väčšinou materiál z vysokou výstupnou prácou elektrónu z kovu, ktorý je vhodný pre vstrekovanie dier do organickej vrstvy pre prenos dier. Jeden z možných najpoužívanějších je Indium Tin Oxid (ITO) ponúka priesvitnosť, vhodnú povrchovú rezistivitu ($10\text{--}30 \Omega/\square$), novšie ITO dokonca jednoty $\Omega/\square$, kde výstupná práca elektrónu je 4,6 eV a vrstva transportu dier, ktorej ionizačný potenciál je 5,1 eV vedie k dobrej stabilite zariadenia. Táto dierová vrstva na báze aromatických amínov slúži ako efektívna vrstva pre blokovanie elektrónov vzhľadom k malej zlučiteľnosti pre elektróny a nízkym ionizačným potenciálom. Pohyblivosť dier sa je $10^{-2} - 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vďaka stabilite radikálnych kationov. (8)



Obr. 3.2 Typická OLED štruktúra z bežne používanými molekulárnymi materiálmi.

Spoločná vrstva pre vyžarovanie a prenos elektrónov býva typicky kovová zlúčenina chalcátu ako je Alq_3 . Pohyblivosť elektrónov je v rádoch $10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a zvyšuje sa zvyšovaním elektrického poľa. Materiál by mal mať malú výstupnú prácu elektrónu, aby došlo k ľahšiemu vstrekovaniu elektrónov do transportného materiálu. To zodpovedá materiálom ako Mg a Ca, jedna z bežne používaných elektród je Mg:Ag v pomere 10:1. (8)

Amorfne tenké filmy organických zlúčenín sa vyrábajú vysoko vákuovým tepelným naparovaním, alebo organickým vysoko vákuovou paprskovou epitaxou, pri optimálnej hrúbke filmu zvyčajne v rozsahu 500 - 600 Å⁵. (8)

3.2.2 Návrh štruktúry vrstiev

ITO substrát: Substrát je dôležité vhodne upraviť aby sa dosiahla požadovaná výstupná práca vstrekovania dier. Ošetrovanie substrátu v atmosférickej plazme, ošetrovanie povrchu nízkotlakovou kyslíkovou plazmou, alebo ultrafialovou (UV)-ozónovou sublimáciou organických tenkých filmov. (8)

Vrstva vstrekovania dier: (Hole injection layer)

Táto vrstva CuPc (hrúbka < 200 Å) medzi ITO katódou a vrstvou na prenos elektrónov znižuje medzi nimi vstrekovaciu bariéru a značne vedie ku zvýšeniu stability zariadenia. Rôzne ďalšie vrstvy pre vstrekovanie dier, môžu byť použité pre zvýšenie životnosti, zníženie pracovného napätia, a zvýšenie jasnosti (napr. vanadylphthalocyanine a dopovanie (F4-TCNQ) 4,4',4'' – tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine, alebo m-MTDATA). (8)

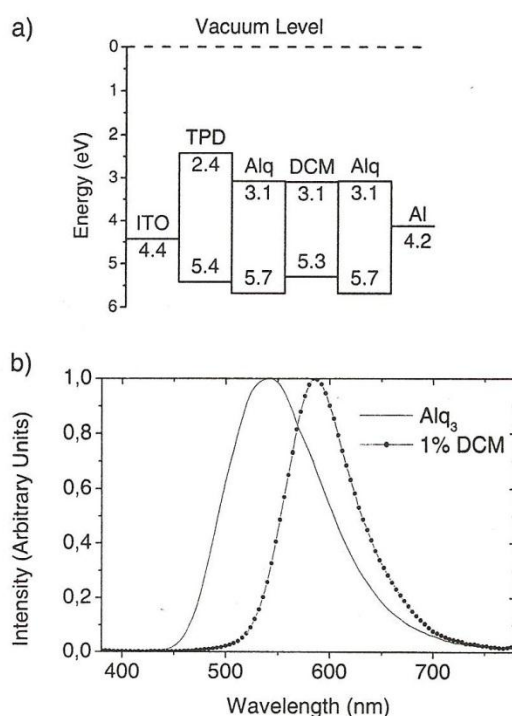
Vrstva prenosu dier: Ako jeden bežne používaný materiál pre prenos dier je N,N'-bis-(1-naphthyl)- N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, ktorý ponúka teplotnú stabilitu, tenké filmy bez dier, a teplotu skleného prechodu 98 °C. Väčšina materiálov má teplotu skleného prechodu výrazne pod 100 °C. Materiál známy ako TPTE je účinný pre zníženie prahového napätia na 2,1 V pri svetelnej účinnosti 1,25 lúmen/W. Podobne výkonne sa ukázali aj starbustové acrylové amíny z teplotou skleného prechodu 200 °C. (8)

Vrstva prenosu elektrónov a svetlo emitujúca vrstva: Ako vhodný kandidát sa v tejto vrstve ukázal Alq_3 emitujúci svetlo o vlnovej dĺžke 530 nm. V tomto ohľade je úloha nájsť ďalšie vhodné materiály o iných vlnových dĺžkach a vyhovujúcich vlastnostiach. Al atóm v Alq_3 môže byť nahradený atómom Ga, Sc, a In, kde GaQ_3 má lepšiu výkonovú účinnosť. Alq_3

⁵ Å – označenie fyzikálnej jednotky Ångström, jednotka dĺžky, 1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m

dopovaní rubínom dosahuje kvantový zisk 2.9 %. (8) Zariadenia používané Alq_3 dopovaním s N,N-diethylquinacridone sú stabilné do teploty 90 °C, zo zvyšujúcou sa výkonovou účinnosťou z 4,6 lúmen/W pri izbovej teplote na 7,5 lúmen/W pri 90 °C, pri 100 cd/m². (8)

Obr. 3.3 a) ukazuje návrh OLED štruktúry, kde je emitujúci Alq_3 dopovaný DCM pre posunutie vyžarovanej vlnovej dĺžky zo zelenej na oranžovú. Tento efekt je vďaka pohybu nežiarivej alebo Försterovej energii medzi molekulami a rýchlosť pohybu závisí na dipól - dipólových interakciách medzi molekulami. K Efektívnemu pohybu dochádza, keď prekrytie medzi fluorescenčným spektrom hostiteľských molekúl a optickej absorpcie krížovej časti je čo najväčšie. Čerpaná energia je absorbovaná v hostiteľských molekulách Alq_3 a prevedená do elektroluminiscenčného spektra v Obr. 3.3 b) ukazuje posuv emisného vrcholu z 540 nm Alq_3 ako emitera na 590 nm s 1 % dopovaním DCM. (8)



Obr. 3.3 a) Energetické hladiny dotovanej štruktúry v ktorej žiarenie vzniká z DCM skôr než v Alq_3 . b) Znárodňuje posunutie elektroluminiscenčného spektra ako dôsledok dopovania DCM. (8)

Použitie laserových farieb ponúka vysoký fluorescenčný zisk farieb a redukciu zhášanie excitónov k vysokému fotoluminiscenčnému kvantovému zisku v týchto tenko - vrstvomých dotovaných organických filmoch. Okrem prenosu vo forme Försterovej energie, je možné mať priamu elektrón - dierovú rekombináciu v dopante, pomocou uchytenie náboja, alebo pohybu Dexterovej energie, kde nastáva výmena elektrónu medzi susediacimi molekulami, a tým k difúzii. (8)

Vrstva prenosu elektrónov a blokujúca diery: Používa sa pre efektívny prenos elektrónov medzi vyžarujúcou vrstvou a katódou. Kde kovové chláty a zlúčeniny ako BeQ_2 sú účinné

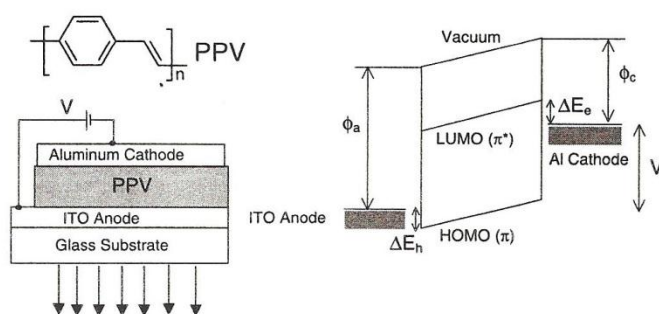
materiály pre prenos elektrónov. Zabezpečuje jednoduchší prenos na rozhraní organickej vrstvy a katódy. (8)

Katódy: Ideálne katódy by mali mať výstupnú prácu dostatočne nízku pre ľahšie vstrekovanie elektrónov. To môžu byť Mg (3,7 eV), alebo Ca (2,9 eV) avšak sú reaktívne, spolu naparované Mg:Ag (10:1) a Al:Li sú oveľa stabilnejšie. Pridaním izolačnej vrstvy medzi katódu a vrstvu transportu elektrónov vedie k výraznému zvýšeniu výkonu OLED. Li a Tang (8) ukázali zvýšenie výkonu pri použití $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ katódach. (8)

3.3 Polymérne svetlo emitujúce súčiastky PLED

Konjugované polyméry predstavujú novú triedu materiálov, ktoré kombinujú optické a elektronické vlastnosti polovodičov. Ich elektronická štruktúra môže byť popísaná ako σ -väzby formované prekrytím sp^2 hybridných orbitalov na susediacich atómov uhlíku. Príklad PPV každý atóm uhlíku je viazaný ku 3 susediacim vďaka sp^2p_z väzbám, kde je jeden nepárený elektrón na každý atóm. Energetická medzera, π - π^* medzera, je energia medzi najvyššie obsadených a najnižšie obsadených molekulárnych orbitaloch, ktoré podporujú prenos náboja. (8)

Prvá polymérna LED bola predstavený Cambridge group, emitovala zeleno-žlté, kde bol použitý materiál PPV ako polovodičová vrstva v štruktúre (ITO/PPV/Al) zobrazená na Obr. 3.4. Zistili sa atraktívne charakteristiky zariadenia: efektívna generácia svetla, dobrý pozorovací uhol, nízka hmotnosť, ohybnosť a možnosť upravovať elektro - optické vlastnosti. Polyméry poskytujú veľmi dobrú spracovateľnosť v roztoku, ohybné mechanické vlastnosti. Tenké polymérne filmy sa môžu vytvárať na veľkých plochách metódami: odstredivým nanášaním (spin coating), ink-jet tlačéním, striekaním a tlačéním povlaku (screen printing). Pre realizáciu vysoko efektívnych polymérnych zariadení treba dosiahnuť dvoch aspektov: vynájsť vhodnú výrobnú metódu a ďalšia je vyhľadať a vyvinúť efektívne a stabilné materiály. (8)

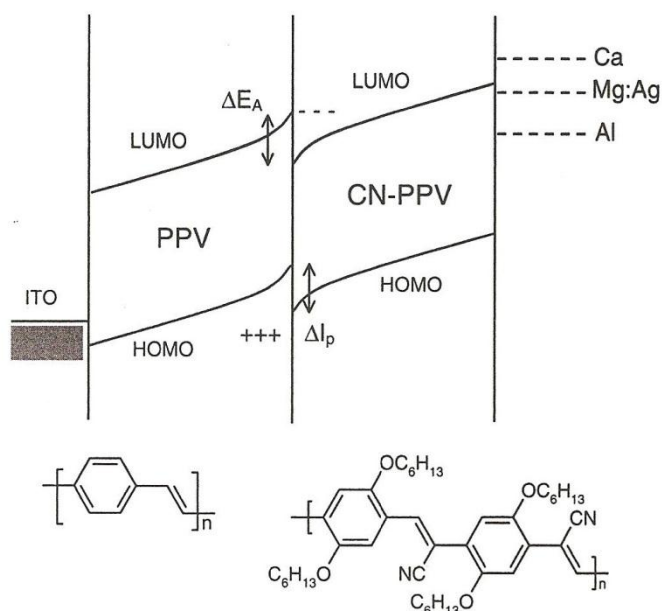


Obr. 3.4 PPV molekulárna štruktúra: energetický diagram v priamom smere a štruktúra vrstiev prvej polymérnej LED diódy. (8)

3.3.1 Štruktúra a výroba PLED

Štruktúra môže byť zložená z jednej, alebo viac vrstiev pre zlepšenie vlastností. Obr. 3.4 ukazuje základnú jednovrstvovú štruktúru, kde ITO vrstva je ako transparentná anóda a umožňuje emitovať svetlo. Elektroluminiscenčný materiál slúži ako transportná vrstva pre elektróny a diery, kde dochádza k rekombinácii a vytváraniu excitónov, a tým ku generovaniu žiarenia. Katóda sa zvyčajne realizuje naparovaním kovov z nízkou výstupnou prácou, ako sú Ca, Mg, Al, alebo Mg:Ag a Al:Li. Funkcia celku je možné popísať nasledovne: elektróny sú vstrekané z kovu z nízkou výstupnou prácou z katódy, do π^* pásu polovodivého elektroluminiscenčného polyméru a diery sú vstrekané z kovu z vysokou výstupnou prácou elektrónu z kovu, anóda do π pásu. Pod vplyvom elektrického poľa sú nosiče náboja rozposybované cez polymérnu vrstvu do určitej vzdialenosti pokiaľ elektróny a diery nevytvoria viazané excitóny. Žiarivý rozpad excitónov vytvára emitovanie svetla. Z toho vyplývajú tri základné procesy: vstrekovanie náboja cez anódu a katódu, prenos náboja a konečná rekombinácia a žiarivý rozpad. (8)

Vnútna kvantová účinnosť PLED je definovaná ako pomer počtu fotónov generovaných v štruktúre ku počtu elektrónov prúdiacich v externom obvode. Pretože v reálnom zariadení nedochádza k rovnomernému vstrekovaniu oboch nosičov, nastane, že jeden typ vodivosti presiahne počet druhého (t.j. prúd, ktorý sa neúčastní na rekombinácii, vyžarovaní svetla). V tomto výsledku to vedie k malej výkonovej a kvantovej účinnosti zariadenia. Keďže je zložitá presne dosiahnuť rovnaké vstrekovanie oboch nosičov používajú sa PLED zariadenie zložené z dvoch alebo viac vrstiev pre dosiahnutie lepšej účinnosti. (8)



Obr. 3.5 Schematicky znázornený energetický diagram pre PPV/CN-PPV dvojvrstvé PLED zapojené v priamom smere. Energetické odchýlky medzi HOMO a LUMO u PPV a CN-PPV obmedzujú prúdenie dier a elektrónov na oblasti rozhraniach. (8)

Pre dosiahnutie lepšej účinnosti je nutné použitie aspoň dvoch vrstiev oddelujúce pohyb elektrónov a dier, a poskytnutie dobrej oblasti pre ich rekombináciu. V Obr. 3.5 je zobrazená

štruktúra energetického diagramu pre CN-PPV ako vodič elektrónov a emisná vrstva a PPV ako vodič dier. Kde sú diery vstrekované do HOMO hladiny polyméru PPV, až do heterospojenie dvoch vrstiev kde sú uväznené, a kam sú taktiež vstrekované elektróny z katódy. Tunelovanie naprieč touto bariérou má za následok vytvorenie excitónov a tým emisiu žiarenia. (8)

Ako ukazuje Obr. 3.5 je štruktúra podobná p - n prechodu diódy LED, avšak v tejto výroba tohto systému nie až tak jednoduchá. Nanášanie filmov v roztokoch, môže viesť k narastaniu, alebo rozpusteniu prvej už nanesej vrstvy. Kde tomu možno predísť tromi vyvinutými metódami: (1) použitie materiálov z rozdielnou rozpustnosťou (2) proces plastickej laminácie, alebo polyméry z krížovými väzbami (3) chemické naparovanie tým sa vyhneme použitiu rozpúšťadiel. (8)

Pre ďalšie zlepšenie zachytávania excitónov a vyhradenému prenosu náboja, pri viacvrstvovej výrobe, je potreba pasivovať substrát ITO, alebo zablokovat' podstatnú difúziu z ITO substrátu do elektroluminiscenčnej vrstvy. Kde sú z ITO substrátu prenášané kyslíkové a kovové ióny, čo vedie k otrave kyslíkom polymérnej vrstvy a vytvorenie kovových zhášacích centier. Ďalší dôležitý faktor pre zlepšenie kvantovej účinnosti a stability je ošetrovanie povrchu a technika rozhrania medzi anódou/polymérom a katódou/polymérom. I keď je dôležité dosiahnuť zníženie bariéry vstrekovania náboja, avšak znížovanie vstrekovacích bariér pre elektróny a diery nemusí znamenať zvyšovanie kvantovej účinnosti, ale môže v niektorých prípadoch viesť k rozdielnym elektrónovým a dierovým prúdov.

Čo znamená, že sa nám do materiálu dostane napríklad viac elektrónov ako dier a tento nadbytočný počet elektrónov už nebude mať dostatok dier pre rekombináciu, z čoho plynie, že v materiály bude nadbytok elektrónov, ktoré nebudú podieľať na vyžarovaný fotónov. Preto by sa malo najskôr znížovať výška väčšieho vstrekovania náboja a dosiahnuť rovnovážneho stavu. Ako katódové materiály pre znížovanie bariéry vstrekovania elektrónov možno použiť kov z nízkou výstupnou prácou elektrónu z kovu ako (Ca, Ba, Sr, Mg, Al), alebo zliatiny (Mg:Al, Al:Li). Na strane anódy sme limitovaný na ITO, i keď boli použité aj iné transparentné vodivé oxidy ako napríklad (GaInO a ZnInO). Avšak ITO zostáva stále ako primárne používaný materiál pre anódu u OLED a PLED, vďaka svojej priehľadnosti a dobrej vodivosti. (8)

4 Organické TFT tranzistory

4.1 Úvod a história

Rozmach výroby a vývoja organických tenko - vrstvomých tranzistorov sa začal v roku 1977, keď Alan Heeger, Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid (9) náhodne objavili, že môžu výrazne ovplyvniť elektrickú vodivosť konjugovaného polyméru polyacetylénu až o niekoľko rádov, z izolátora na polovodič až na kov, pridaním určitého množstva donorového, alebo akceptorového materiálu. Toto pozoruhodné skúmanie okamžite otvorilo oblasť pre aplikácie vodivých polymérov, vrátane organických tranzistorov.

Jeden z prvých vyrobených OTFT z izolovaným hradlom, ktorého polovodivá vrstva bola z polyacetylénu, nanosený na sklenenom substráte a vytvorená kovová elektróda hradla, izolátor polysiloxán a kovové elektródy pre source a drain dovoľovali tečenie prúdu cez polyacetylén. Pomocou potenciálu na hradle však bolo možné len veľmi málo riadiť pretekajúci prúd, kvôli veľa defektom a nečistotám vo vrstvách. Začala éra OTFT.

Prvý OTFT z dostatočným riadením prúdu bol predstavený Tsumurom a spolupracovníkmi v roku 1986. Skôr než sa spoliehať na polyacetylén, v ktorom sa veľmi ťažko dosahuje dobrá čistota, použili substrát veľmi dopovaného kremíku, na ktorom nechali tepelne rásť vrstvu dioxidu, ktorý slúžil ako izolátor hradla. Nízka intrinzičná vodivosť spolu s nízko defektovým rozhraním dioxidu, viedla k dosiahnutiu riadenia prúdu až o tri rády. V porovnaní s anorganickými MOS tranzistormi prvý krát vypočítali a publikovali pohyblivosť nosičov náboja na $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. (9)

Alternatívou k použitiu polymérov sú malo molekulové organické polovodiče. Veľa malo molekulových materiálov vytvára molekulárne kryštály, ale keďže sú molekuly malé, v porovnaní s makromolekulami, lepšie dosiahnu geometrické rozloženie. I keď sú medzi molekulové medzery väčšie u organických kryštálov než u anorganických, často molekulárne rozloženie malých molekúl vykazuje vyššie pohyblivosti náboja než u polymérov. Kde bol ako prvý predstavený tranzistor založený na tepelne naparenom scandium diphtalocyane (ScPc₂) a nikel phtalocyane (NiPc). Tranzistor mal pomer prúdu vyp/zap 10^3 a pohyblivosť náboja $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Týmto začalo vznikať veľa rôznych prevedení OTFT, s odlišnými vlastnosťami pohyblivosti nosičov náboja až po $0,1 - 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ v porovnaní s inorganickými tranzistormi. Napríklad tepelne naparená aktívna vrstva pentacenu a zlaté kontakty drain a source na kremíkovom substráte ako hradlo pri pohyblivosti $0,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, pomere prúdu vyp/zap 10^8 , a strmou 0,2 V/dekádu. (9)

Pre použitie v integrovaných obvodoch bolo požadované aby boli tranzistory na nezávislých substrátoch pre nezávislé riadenie. Skoršie skúmania ukázali ako možnosť použitie skleneného substrátu, kde boli vákuovo naparené kovové hradlá, naparené organický, alebo anorganický izolant, a predstavené s rôznymi acenami a oligothiophenmi ako aktívnymi organickými vrstvami. (9)

4.2 Technológia flexibilných (ohybných) substrátov

V porovnaní s anorganickými polovodičmi založených na hydrogenovanom amorfnom kremíku, môžu byť organické polovodiče vyrábané s výrazne menšími teplotami. Pre príklad výroba kvalitného amorfného kremíku vyžaduje teplotu vyššiu ako 250 °C, čo samozrejme eliminuje použitie pri priehľadných polymérnych substrátoch ako polyetyléntereftalát (PET), s teplotou skleného prechodu 78 °C a polyetylénnaftalén (PEN), s teplotou skleného prechodu 120 °C. (9)

Organické TFT, v porovnaní môžu byť často vyrábané pri teplotách nižších ako 150 °C, niekedy nižšie ako 100 °C, alebo pri izbovej teplote, čo umožňuje použitie lacných ohybných substrátov ako PET, alebo PEN. Veľa aplikácií predstavujú ohybné substráty vhodné riešenie, príklad panelové obrazovky sa zvyčajne pokazia vďaka rozbitiu skla, čo by organických ohybných substrátoch bolo oveľa zredukované. Ohybné obrazovky napríklad môžu byť zrolované do trubice, kde by sa zabezpečil väčší priestor pri ich nepoužívaní. (9)

Výroba ohybných substrátov sa stretáva z niekoľkými problémami, ako sú pokrytie substrátu, povrchová drsnosť a vrstvenie. Polymérne filmy majú tendenciu pri výrobe rôzne ohýbať a pokrивovať, čo sťažuje dosiahnutie ich plochosť. Možné riešenie ako toho dosiahnuť je umiestnenie ohybného substrátu na pevný nosič ako je sklo, alebo kremík. Čo požaduje lepidlo dosť silné na to aby udržalo plochosť substrátu, ale slabé na to aby mohol byť substrát bezpečne odstránený z nosiča a lepidla, a dobrú tepelnú vodivosť pre tepelné spracovanie substrátu. (9)

Ďalší z problémov pri ohybných substrátoch je vrstvenie z rôznych materiáloch, a ich následné namáhanie mechanicky alebo teplotne. Čím má materiál nižšiu teplotu skleného prechodu tak tým viac je priestorovo nestabilný. Čiže sa materiály môžu pri výrobe zväčšovať, alebo zmenšovať a tým by dochádzalo k nežiaducemu posunutiu vrstiev, ktoré sú napríklad nad sebou. Príkladne výroba tranzistoru požaduje, aby boli definované dve kovové vrstvy oddelené izolovanou vrstvou, avšak by bol problém dosiahnutie správneho rozloženie kovových vrstiev ak by sa materiál pri výrobe zmršťoval, zväčšoval, alebo rôzne menil smer. Prípadne PEN film, vyrábaný pod obchodným menom Kaladex, s teplotou skleného prechodu 120 °C, sa pri teplotách 110 °C až izbovej teplote zmršťuje o 0,1 %, alebo 1000 ppm, pri vzdialenosti 1 cm o vedie k posunu o 10 – 15 μm a pri 10 cm to už môže byť až 150 μm, čo môže alebo nemusí byť tolerovateľné. (9)

Jedným z možných riešení je prezmšťovanie materiálu. Spočíva v zahriatí materiálu za teplotu jeho skleného prechodu, čo pre PEN predstavuje 150 °C a potom pomaly ochladzovať film až po izbovú teplotu. Po tomto procese film zostane viac teplotne stabilný, v teplotnom rozsahu 110 °C až izbová teplota za veľkosť zmršťovania filmu zníži na 100ppm, alebo 0,01 %. Alternatívou k PET a PEN filmom môže byť poliimidový film (Kapton), ktorý užitočný len pre niektoré aplikácie, kde je potrebná veľká teplotná stabilita a rovnosť filmu na väčších plochách, avšak je oveľa drahší a nie tak dobre priehľadný ako PET a PEN Obr. 4.1. (9)



Obr. 4.1 Pentacenové OTFT integrované obvody a polymérny LCD na ohybnom substráte PEN (9)

4.3 Požiadavky na dielektrikum hradla

Dielektrikom použité na organických TFT musí spĺňať určité kritéria pre vhodné použitie.

- Musí ho byť možné naniesť (a ak nutné aj opraviť) pri nízkych teplotách vyhovujúcim tepelnej stabilite substrátu, hlavne pri ohybných substrátoch.
- Musí mať dostatočnú priľnavosť na substrát a ďalšej vrstve na ňom.
- Jednotná hrúbka vrstvy po celom substráte.
- Musí byť dostatočný izolant, s objemovou rezistivitou aspoň viac ako $10^{11} \Omega\text{cm}$, a povrchovou rezistivitou viac ako $10^{11} \Omega/\text{štvorec}$.
- Možnosť spracovanie vrstvy, aby bolo možné prepojenie vnútorných štruktúr.
- Chemická a mechanická stabilita počas sekvencií spracovania celého celku, vystavenie plazme, žiareniu, kyselinám, tepelnému a mechanickému namáhaniu. (9)

4.4 Nízko nákladové výrobné procesy

Organické tenko-vrstvové tranzistory v niektorých oblastiach nemôžu predísť klasickým riešeniam z anorganických kryštálových polovodičov. Avšak ak sa jedná o aplikačné obvody pre veľké plochy pri extrémne nízkych nákladoch vyhovujú organické tranzistory. Veľa výrobných procesov používa pri výrobe organických tranzistorov tradičné metódy pre nanášanie a vzorkovanie materiálov ako naparovanie, fotolitografia a mokré, alebo suché leptanie. Bolo však predstavených pár nových procesov výroby pre dosiahnutie čo najmenších výrobných nákladov, ktorými sú mikrokontaktová tlač pre nanášanie kovov a dielektrik, fotochemické nanášanie izolačných a vodivých filmov, atramentová tlač pre selektívne nanášanie kontaktov a medziprepojov. (9)

4.4.1 Mikrokontaktová tlač

Mikrokontaktová tlač je flexografický proces, pri ktorom je molekulárny monomer priamo tlačенý zo vzorového elastomerického razítka. Princíp spočíva v polyméri napusteného alkanetiolom a priložený na kontakt s naneseným zlatým povrchom a vytvorí husté, usporiadané monovrstvy týchto thiolov v oblasti priložených kontaktov. Známa ako jemná litografia, z možnosťou rozlíšenia tlače 80 nm. Je to dvoj kroková metóda, v prvom kroku je vytvorený vzor na povrchu elastomerického razítka, ktorý je potom pokrytý vhodným molekulárnym atramentom. V ďalšom kroku je razítko priložené na povrch oblastí kontaktov. Razítko je vytvorené z nosiča najčastejšie kremíku na ktorom je potom naliaty tekutý prepolymér (často polydimethylsiloxan, PMDS) a vytvrdený pri izbovej teplote. Potom je razítko uvoľnené z nosiča a je na neho nanesený vhodný atrament, ako alkanethiol, ponorením do roztoku, alebo na atramentovú podložku. Ďalej je atrament z razítka prenesený na cieľový povrch a vytvoreniu monovrstiev. Tieto monovrstvy sa používajú na riadenie veľa vlastností povrchu, najčastejšie sa používajú ako rezistové masky počas nanášania spodných kovových vrstiev. Natlačená štruktúra je potom vyleptaná tam, kde nebol nanesený rezist tlačou. Pri výrobe OTFT sa mikrokontaktová metóda používa na nanášanie a vzorkovanie

elektród hradíel, dielektrík a source a drain kontaktov, z možnosťou výroby niekoľko stoviek tranzistorov. (9)

4.4.2Filmy vytvárané fotochemicky

Fotochemicky vytvárané filmy sa používajú pre mokré, alebo suché leptacie procesy. Avšak môžu byť použité ako aj na priame nanášanie dielektrických, alebo vodivých prvkov, čím odpadá použitie leptania. Napríklad odstredivo nanosená vrstva fotorezistu ako dielektrická vrstva, vystavená UV žiareniu a vyvolaná vo vodnom roztoku pre otvorenie otvorov pre medzi vrstvové prepoje, kde nebolo nutné použiť žiadne leptanie. Možnosť použitia fotochemicky vytváraných filmov je vhodná aj pre priame spracovanie vodivých filmov. Kde sú napríklad fotochemicky vytvorené vodivé vrstvy pre elektródy hradla, source, a drain a medzi prepojenie štruktúry. Polyanilin dopovaný camphorsulfonickou kyselinou bol odstredivo nanosený a potom vystavený hĺbkovému UV žiareniu v inertnej atmosfére cez fotomasku. Kde sa exponovaný vodivý polymér zmenil na nevodivú leucoemraldinovú formu, zo zvýšením rezistivity o 10 rádo. Z osvetlených oblastí sa stali izolanty, zatiaľ čo neosvetlené oblasti zostali vodivé. Nebolo nutné použitie žiadnych organických rozpúšťadiel, leptaniu k vytvoreniu vzoru z elektródami, kontaktmi a prepojami. Hlavná nevýhoda tejto metódy je podstatne nižšia vodivosť polyanilínu v porovnaní s anorganickými kovmi (okolo $10^{-2} \Omega\text{cm}$ pre polyanilín a 10^{-5} u väčšine anorganických kovov). (9)

4.4.3Atramentová tlač

Ako prvá bola predstavená pri výrobe plno farebnej polymérnej obrazovky. Môže slúžiť pre tri rôzne spôsoby použitia pri tenko vrstvových filmoch.

- Môže byť použitá pre priame nanosenie funkčných materiálov ako sú elektródy a dielektrika hradíel, alebo kontakty source a drain, bez predchádzajúceho nadefinovania vzoru.
- Selektívne nanosenie leptuvzdorného rezistu bez fotolitografie.
- Selektívne nanosenie leptadiel ako sú organické roztoky (napr. pre vzorkovanie organických dielektrických filmov)

V procese vytvorenia OTFT atramentovou tlačou, bola touto metódou priamo nanosená vodivá vrstva polyméru polyethylenedioxythiophene PEDOT k definovaniu elektród hradla, source a drain. Ďalej pomocou nej boli vytvorené via prepoje cez dielektrickú vrstvu, kvapkami vhodného roztoku na povrch dielektrika a následne jeho miestnemu narušeniu väzieb. Atramentová tlač je značne limitovaná rozlíšením, ktoré je obmedzené na niekoľko desiatok mikróv. Avšak bolo možné dosiahnuť rozlíšenie 5 μm , vhodným definovaním hydrofobickej polyimidovej šablóny na hydrofóbnom sklenenom substráte, čo je už vhodné pre ohybné substráty. Na rozdiel od mikrokontaktovej metódy, kde je litografia stále potrebná pre vytvorenie šablóny, má atramentová tlač potenciál eliminovať použitie litografie v celej výrobe. (9)

4.5 Integrácia organických TFT

Pre úspešné použitie OTFT v elektronike je nutné, aby bolo vytvorené štruktúry možno správne integrovať do celkov ako elektronické obvody. To zahŕňa integráciu OTFT do analógových, alebo digitálnych obvodov, integrácia OTFT spolu s optoelektronickými prvkami ako vyžarovače svetla, alebo svetelné ventily do obrazoviek, ďalej integrácia so senzormi, pohonmi, alebo mikroelektronickými systémami. (9)

4.5.1 Integrované obvody s OTFT

Analógové, alebo digitálne obvody sa môžu skladať z tranzistorov riadením elektrickým poľom FET s vodivosťami typu p, alebo n. Avšak väčšina organických TFT je založených na vodivosti typu p. Komplementárne zapojenia, ktoré obsahujú oba typy vodivosti p a n, sa vyznačujú lepším dynamickým výkonom a nižšou spotrebou. Riešenie komplementárnych organických obvodov, možno riešiť tromi spôsobmi:

- *Všetky obvody majú ambipolárne komplementárne zapojenie*, sú založené na p a n type vodivosti v jednom organickom materiáli. Ak je pripravovaný za určitých dobre kontrolovaných rastových podmienkach organického materiálu s ambipolárnou prenosovou charakteristikou je možné dosiahnuť vodivosť väčšiu ako $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pre elektróny a diery.
- *Všetky obvody majú hybridné komplementárne zapojenie*, sú založené na použití dvoch rôznych organických materiáloch s vodivosťami n a p, pre každý materiál. Nie je nutný ambipolárny materiál čo vedie k zlepšeniu a zníženiu ceny výroby. Na druhej strane je problém nájsť materiál stabilný na vzduchu, ktorý by mal pohyblivosť náboja ako najlepší organický materiál s p vodivosťou.
- *Organické-anorganické hybridné komplementárne obvody*, sú založené na použití pre typ vodivosti p je použitý organický materiál a pre n typ vodivosti je použitý klasický anorganický polovodič, najčastejšie amorfný vodíkový kremík (a-Si:H). (9)

Väčšina aplikácií, na ktoré sú zamerané organické obvody TFT nepožaduje ani tak veľmi vysoký dynamický výkon, kde nie je rýchlosť systému až tak dôležitým kritériom. Pri organických obvodoch sú ako ďalšie dôležité kritéria spotreba systému a výrobné náklady. Najrýchlejšie organické obvody na základe ambipolárneho návrhu s pentacénovým filmom a oneskoreným signálom na jednom stupni je $0,1 \mu\text{s}$. Hybridné komplementárne zapojenie vykazuje oneskorenie skoro $10 \mu\text{s}$ a organické/anorganické zapojenie nižšie ako $5 \mu\text{s}$, a v porovnaní s organickými obvodmi čisto s p vodivosťou, ktoré majú oneskorenie $30 \mu\text{s}$. (9)

Digitálne obvody typicky nie sú limitované vnútorným časovým prenosom tranzistorov, ale časom nabíjania a vybíjania parazitných kapacít na prekrytí hradla a kontaktu, ktoré sa uplatňujú vo všetkých obvodoch pri každom prenose. Minimálne oneskorenie signálu je teda dané parazitnou kapacitou a maximálnym elektrickým prúdom, ktorý sa podieľa na nabíjaní a vybíjaní parazitnej kapacity, a je charakterizovaný šírkou a dĺžkou kanálu, pohyblivosťou nosičov náboja, hrúbkou a permitivitou dielektrika hradla a rezistivitou kontaktov. (9)

5 Experimentálna časť

5.1 Návrh a postup merania

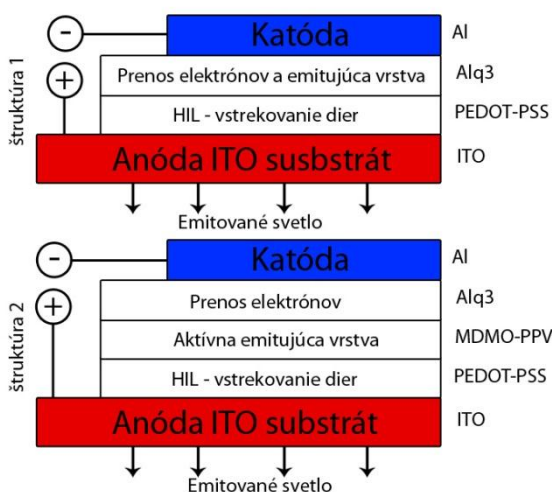
Pri testovaní vlastností organických polymérnych diód sme dostali k porovnaniu vlastností dve rôzne štruktúry polymérnych diód. Z tých dvoch štruktúr, kde na jednom substráte je nakontaktovaných 8 diód, na ktorých sa prevádzalo meranie. Úlohou bolo zmerať V-A charakteristiky všetkých diód na substrátoch a ich vzájomne porovnávanie parametrov a charakteristík. Charakterizovať súčiastky vzhľadom k ich elektrickým a optickým vlastnostiam.

Samotné meranie sa prevádzalo v školskom laboratóriu za použitia doporučených meracích prístrojov a zariadení. K meraniu potrebných V-A charakteristík sa použila stanica pre meranie polovodičových charakteristík Keithley 4200-SCS, ktorá bola k meraným súčiastkam pripojená pomocou sond DCM 210 séria. Manipulácia a držanie substrátov bolo zabezpečené manipulačným stolom CASCADE M150 a presné nastavenie kontaktov pomocou zabudovaného optického systému Leica S8AP0.

Nasledovne po pripojení jednej z diód sme postupne zmerali za troch rôznych intenzít osvetlenia jej V-A charakteristiky a zaznamenali namerané hodnoty pre ďalšie spracovanie. Týmto spôsobom sme zmerali všetkých osem diód na prvej aj druhej štruktúre. Zo získaných V-A charakteristík sa ďalej porovnávali a zisťovali parametre diód, ktoré sú zaznamenané v Tab. 3 a Tab. 4 a ďalšie grafy pre porovnanie diódových charakteristík.

Použité dva vzorky polymérnych diód, na ITO substráte o veľkosti 150 x 250 mm. Na každom substráte je nakontaktovaných 8 diód. Boli použité dve štruktúry PLED Obr. 5.1:

- Štruktúra 1.:
ITO / PEDOT / Alq₃ / Al
- Štruktúra 2.:
ITO / PEDOT / MDMO-PPV / Alq₃ / Al

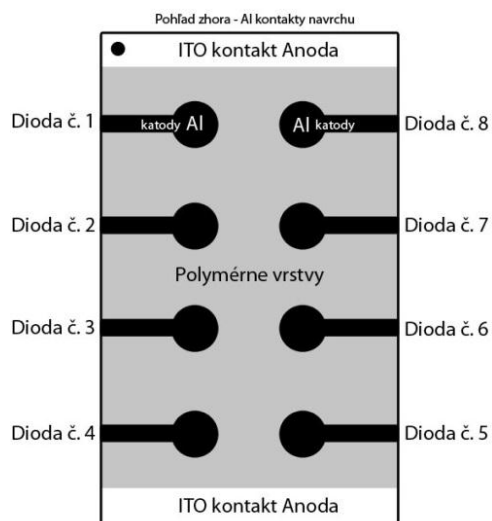


Obr. 5.1 Použité štruktúry pre testovanie vlastností PLED diódy

Popis významu vrstiev:

1. Štruktúra: PEDOT je bariéra medzi ITO a aktívnou vrstvou. Alq_3 je aktívna svetlo emitujúca vrstva.
2. Štruktúra: MDMO-PPV je bariéra a PEDOT je aktívna vrstva

Návrh rozmiestnenia diód na substráte ITO Obr. 5.2:



Obr. 5.2 Schéma umiestnenia a značenia diód na ITO substráte

Na obrázku Obr. 5.2 je znázornený použitý ITO substrát z nanesenými polymérnymi vrstvami spolu s Al kontaktmi. A na obrázku Obr. 5.1 je zobrazené rozloženie jednotlivých polymérnych vrstiev medzi kontaktmi.

5.2 Meranie – Výsledky merania

Použité dve rôzne štruktúry pre meranie 8 diód štruktúry 1 a 8 diód štruktúry 2.

5.2.1 Meranie hrúbok vrstiev

Pri meraní hrúbok vrstiev sa využilo meranie na profilometru Talystep pre meranie povrchovej drsnosti, na ktorom sa zmerali všetky hrúbky vrstiev použitých pre merané dve štruktúry. Ich jednotlivé hodnoty sú zapísané v tabuľkách Tab. 1 a Tab. 2. Talystep je prístroj pre meranie profilov pomocou hrotu, s nastaviteľným prítlakom.

Tab. 1 Hrúbky vrstiev pre štruktúru 1

Štruktúra 1.	Hrúbka vrstvy
ITO	96 nm
Alq ₃	145 nm
PEDOT	131 nm
Al	224 nm

Tab. 2 Hrúbky vrstiev pre štruktúru 2

Štruktúra 2.	Hrúbka vrstvy
ITO	76 nm
MDMO	147 nm
Al	318 nm

Pri druhej štruktúre bolo možné zmerať len uvedené vrstvy z dôvodu, že ďalšie vrstvy PEDOT a Alq₃ boli nanesené pod vrstvou MDMO-PPV, a teda použitým meracím zariadením nebolo realizovateľné meranie týchto jednotlivých vrstiev.

Z nameraných hrúbok je vidieť, že hrúbky týchto vrstiev takmer podobajú a líšia o jednotky až desiatky nm, jedná sa hlavne o nanášané aktívne organické vrstvy, ktoré boli vyrábané pravdepodobne buď spin coatingom, alebo chemickým naparovaním, prípadne u Al naprašovaním.

5.2.2 V-A charakteristiky

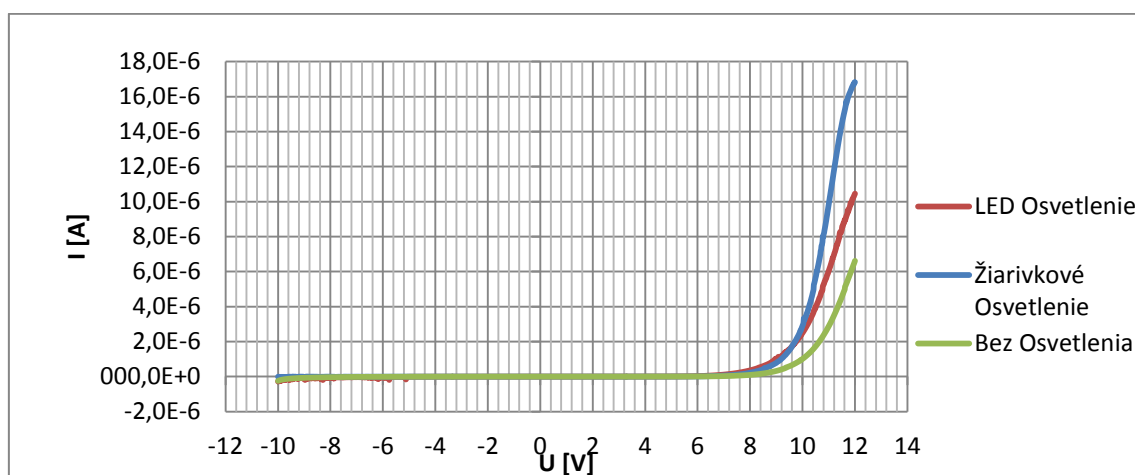
Vo V-A charakteristikách pre prvú štruktúru nižšie Obr. 5.3 je vidieť ako sa dióda a jej charakteristika chová pri zmenách osvetlenia, ďalšie diódy sú uvedené v prílohe. Sú tu znázornené 3 intenzity osvetlenia pri ktorých sa prevádzalo meranie. Meranie sa realizovalo bez osvetlenia za možno čo najväčšej tmy, ďalej pri žiarovkovom osvetlení, ktoré zodpovedalo osvetleniu pri zapnutých žiarivkách v miestnosti, a následne pri LED osvetlení, pri ktorom sa využil LED svetelný zdroj mikroskopu LEICA.

V grafoch je možno pozorovať, že pri rôznej intenzite osvetlenia sa mení otváracie, prahové napätie diód. Kde pri prvých štyroch diódach je potreba nižšieho prahového napätia

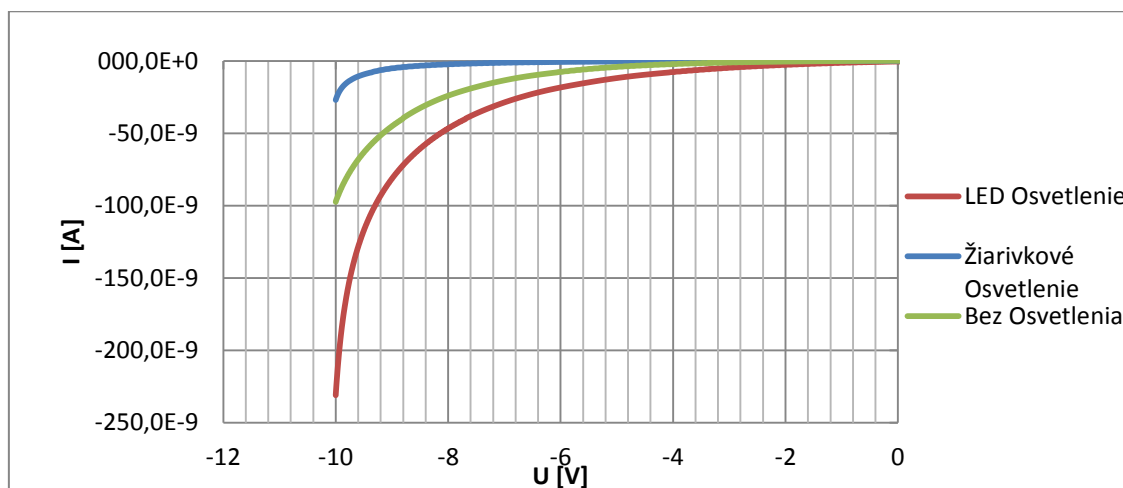
pri žiarovkovom osvetlení ako pri LED osvetlení a bez osvetlenia je potreba vyššieho prahového napätia. Teda pri žiarovkovom osvetlení dochádza k lepšiemu prenosu náboja polymérnou vrstvou ako u ďalších dvoch intenzít. Kde zvýšená alebo znížená zmena intenzity môže spôsobiť zmeny vo štruktúre polyméru a jeho reťazci, ktorá má za následok zníženie prenosu náboja vrstvou.

U diód na jednom vzorku je vidieť že sa líšia jednotlivé prúdy pri 10 V, ktoré môžu byť spôsobené rozložením reťazca atómov polyméru a jeho defektov, ktoré bránia pohybu náboja cez vrstvu.

V závernom smere dochádza k podobným zmenám charakteristík Obr. 5.4 pri jednotlivých intenzitách osvetlenia. Kde sú namerané hodnoty prúdu nižšie o 3 - 4 rády ako pri priamom smere, čo zodpovedá charakteristike diódy, kde v priamom smere vedie veľké prúdy a v závernom smere relatívne nevedie prúd. Náhodné viditeľné zákcity, ktoré je možné pozorovať pri určitých priebehoch merania, hlavne u druhej meranej štruktúry a môžu byť spôsobené vnútornou štruktúrou polyméru.



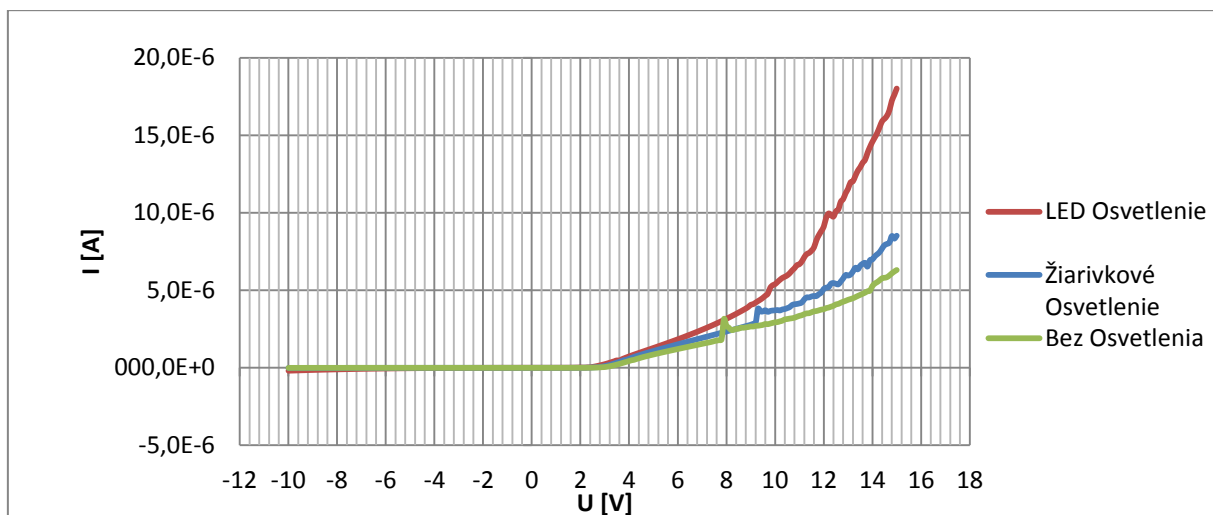
Obr. 5.3 V-A charakteristika tretej meranej diódy v priepustnom a závernom smere, štruktúra 1.



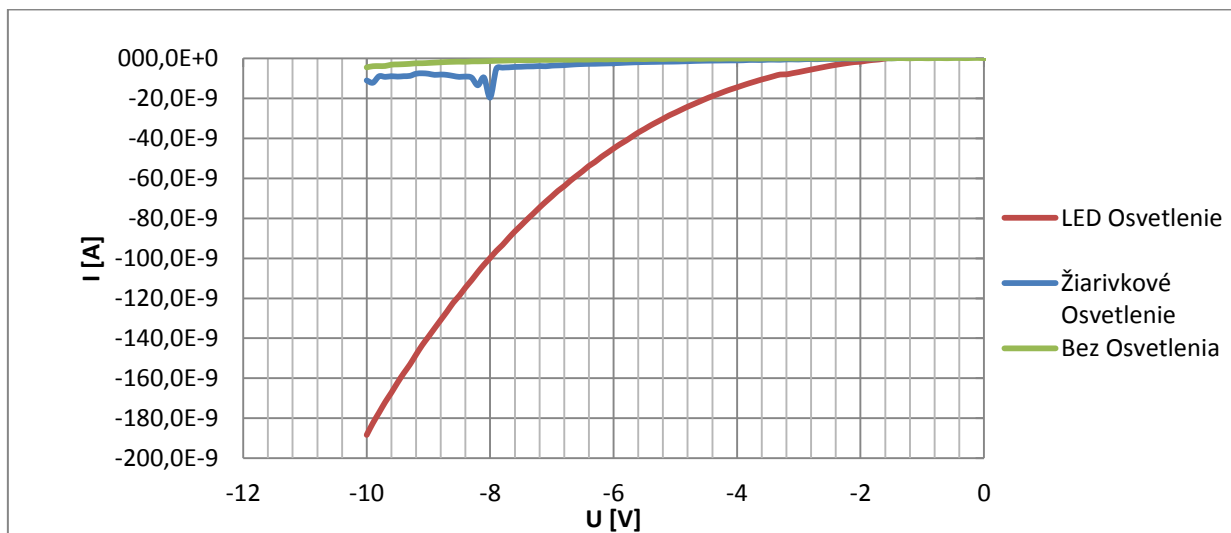
Obr. 5.4 V-A charakteristiky záverného smeru tretej meranej diódy, štruktúra 1.

Ďalšie grafy pre štruktúru 1. možno nájsť na priloženom CD Obr. 1 až Obr. 16.

V-A charakteristiky pri druhej štruktúre Obr. 5.5 (*ITO / PEDOT / MDMO-PPV / Alq₃ / Al*) polymérnej LED diódy čo sa týka chovania charakteristík pre tri intenzity osvetlenia zostávajú v rovnakom slede. Teda, že pri zvýšenej intenzite osvetlenia dochádza k lepšiemu prenosu náboja štruktúrou. Čo je vidieť na priložených grafoch, že dióda pri LED osvetlení sa začne otvárať pri nižšom napätí ako pri žiarivkovom a bez osvetlenia. Vplyvom osvetlenia štruktúry sa mení pohyblivosť nosičov náboja vo vrstvách dopadajúcimi fotónmi, ktoré znižujú potrebnú energiu pre prenos elektrónov v reťazci polyméru.

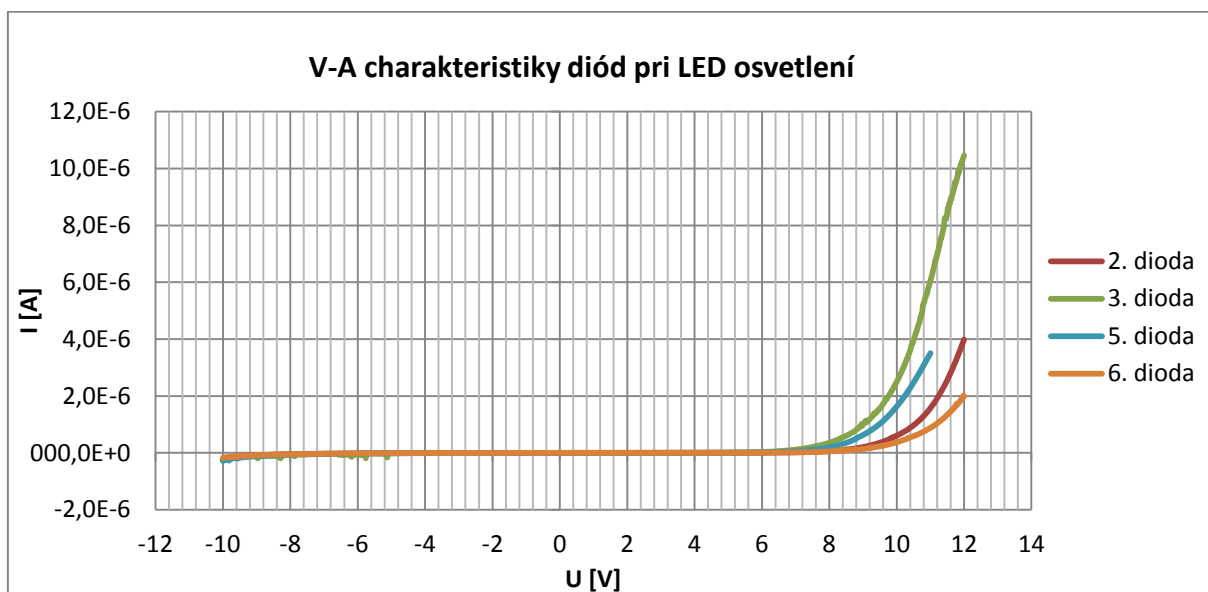


Obr. 5.5 V-A charakteristika priameho a záverného smeru piatej meranej diódy, štruktúra 2.



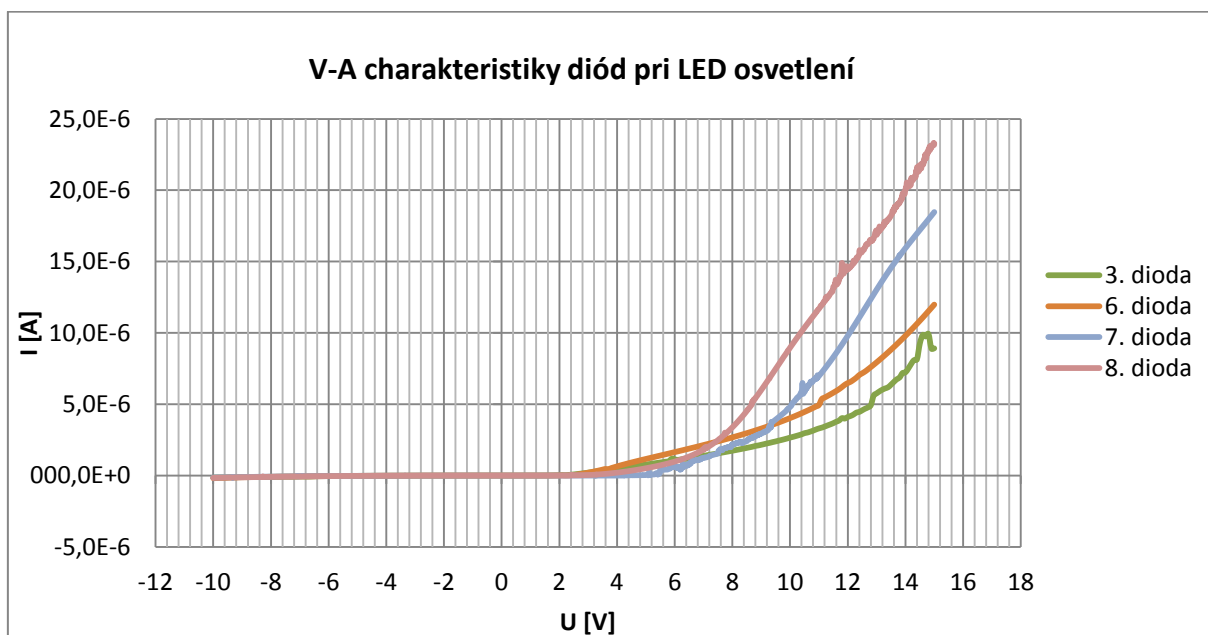
Obr. 5.6 V-A charakteristika záverného smeru piatej diódy, štruktúra 2.

Ďalšie grafy pre štruktúru 2. možno nájsť na priloženom CD Obr. 17 až Obr. 28.



Obr. 5.7 Znázornené V-A charakteristiky diód prvej štruktúry pri LED osvetlení

Na grafe Obr. 5.7 sú zobrazené zmeny V-A charakteristík diód pri prvej štruktúre, kde je možné pozorovať ich rozdiely spôsobené výrobnými procesmi.



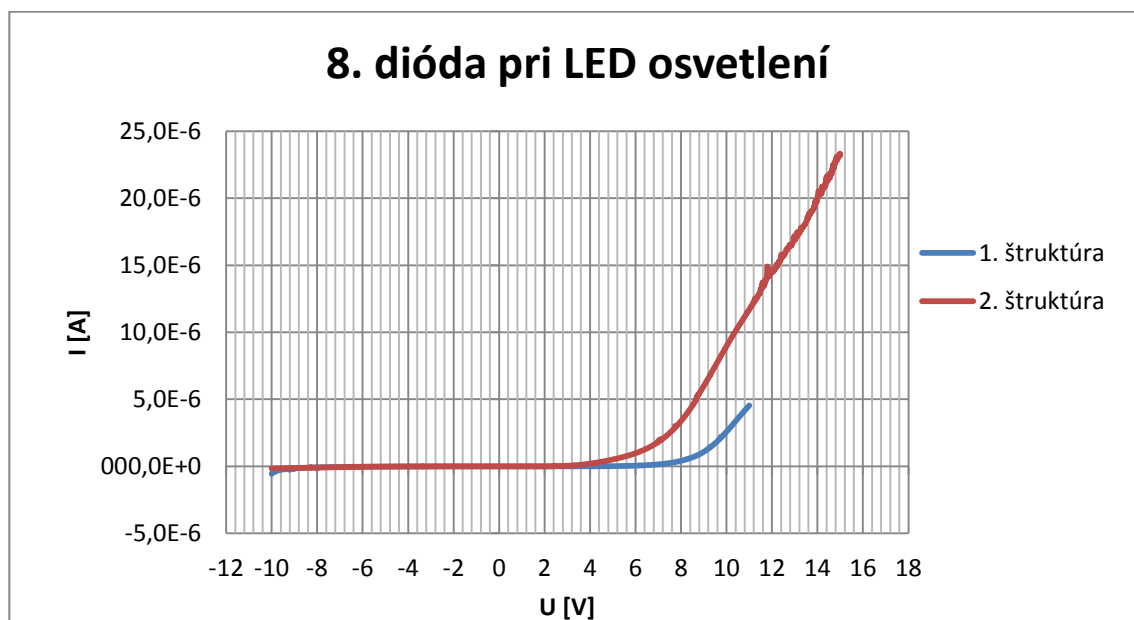
Obr. 5.8 Znázornené V-A charakteristiky diód druhej štruktúry pri LED osvetlení

V grafe Obr. 5.8 sú rovnako znázornené charakteristiky diód ovplyvnené výrobným procesom pre druhú polymérnu štruktúru.

Ďalšie grafy pre 1. a 2. štruktúru možno nájsť na priloženom CD Obr. 29 až Obr. 34.

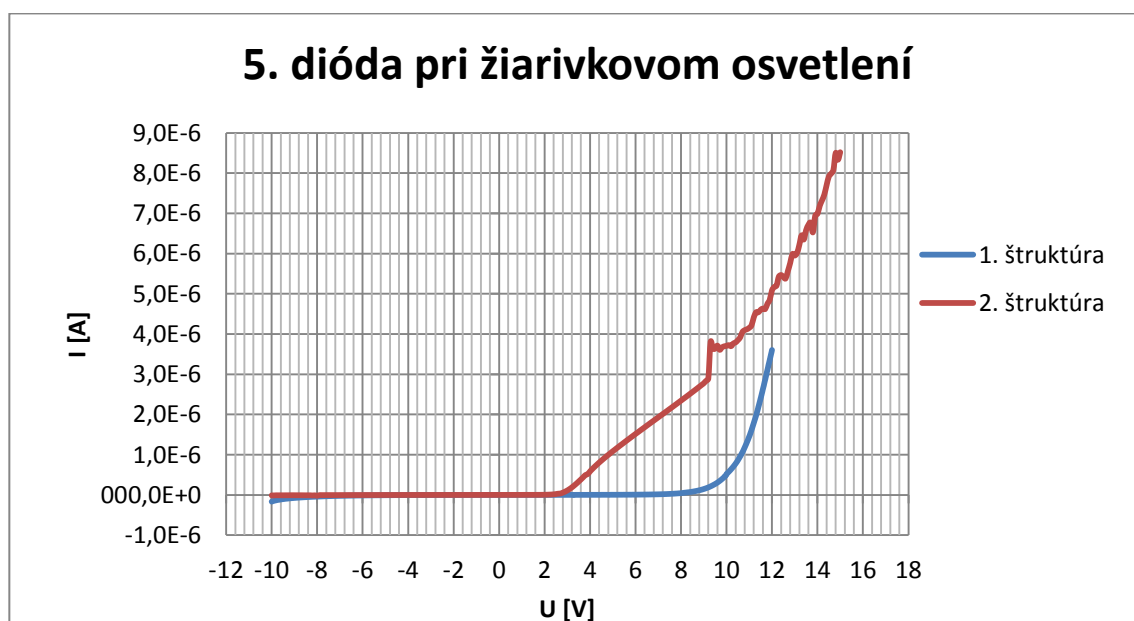
5.2.3 Porovnanie V-A charakteristík medzi prvou a druhou štruktúrou diód.

V týchto porovnaníach sú v grafoch zobrazené V-A charakteristiky jednotlivých diód pri určitom osvetlení v porovnaní medzi oboma štruktúrami.



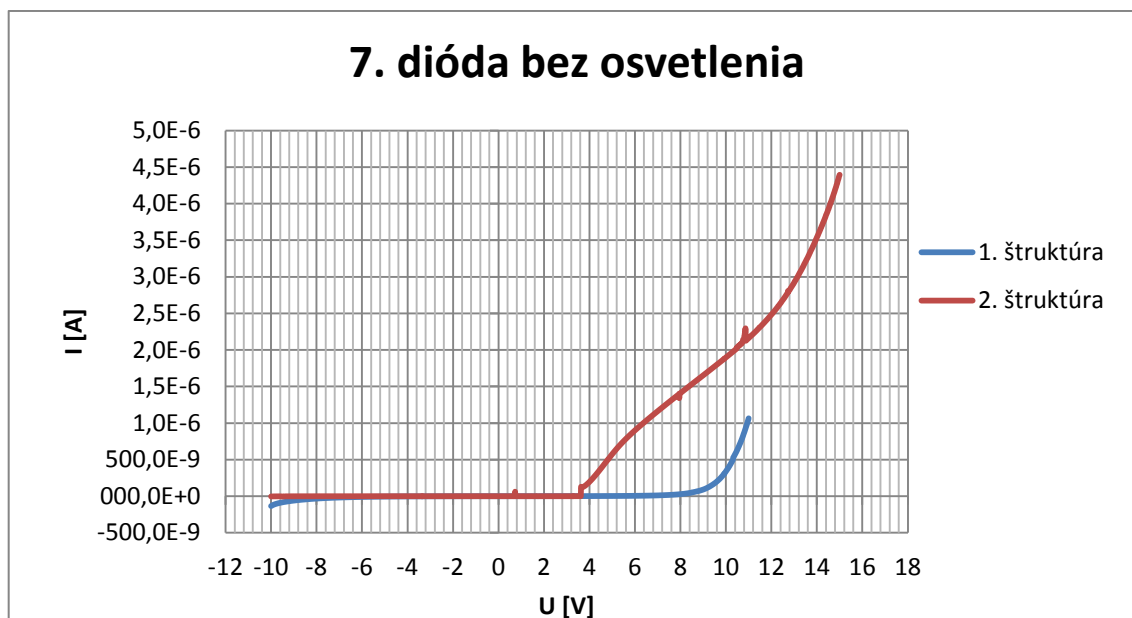
Obr. 5.9 V-A charakteristiky dvoch meraných štruktúr pri 8. dióde a LED osvetlení

Z grafu na Obr. 5.9 je možné porovnanie charakteristík diódy pri prvej a druhej štruktúre, kde je možné vidieť rozdielne prahové napätia a vyššom prúde pri rovnakom napätí



Obr. 5.10 V-A charakteristiky dvoch meraných štruktúr pri 5. dióde a žiarivkovom osvetlení

Podobne je v grafe Obr. 5.10 zobrazený rozdiel medzi oboma štruktúrami pre 5. diódu pri osvetlení žiarivkami v miestnosti, kde je znova vidieť že druhá štruktúra obohatená o ďalšiu vrstvu vykazuje vyššiu vodivosť a teda dokáže pracovať pri nižších napätiach.



Obr. 5.11 V-A charakteristiky dvoch meraných štruktúr pri 7. dióde a bez osvetlenia

V nasledujúcom grafe Obr. 5.11 je vidieť chovania V-A charakteristík oboch štruktúr bez osvetlenia, ktoré taktiež zodpovedajú predchádzajúcim, že pri druhej štruktúre je potrebné menších otváracích napätí ako u prvej.

Kde pri týchto porovnaniach je možné pozorovať aký vplyv má jednotlivé osvetlenie na prúdy, ktoré tečú diódou. Pri LED osvetlení sa dosiahli vyššie prúdy ako pri žiarovkovom a pri tme, u ktorej je najmenší prúd.

Porovnanie zvyšných diód pri všetkých meraných osvetleniach sú priložené v dokumente na CD (Obr. 35 až Obr. 52)

5.2.4 Vyhodnotenie parametrov

Pri týchto grafoch rozptylov Obr. 5.12 až Obr. 5.17 uvedených nižšie sú znázornené rozptyly parametrov, kde možné porovnávať rozptyly pracovných parametrov u všetkých meraných diód a rôznych intenzít. Kde sú zobrazené rozptyly prahového napätia v porovnaní s prúdom v priamom smere Obr. 5.12, kde je vidieť, že prahové napätie sa mení v rozsahu asi 2 V pri oboch štruktúrach pre všetky diódy na vzorkách. A rozptyl prúdu v priamom smere v rozsahu 3 μA čo je celkom malý rozptyl výrobných parametrov. V porovnaní s druhou štruktúrou Obr. 5.15 je vidieť že vrstvou tiekli vyššie prúdy, čo je spôsobené pridaním ďalšej vrstvy MDMO-PPV do štruktúry čím sa zabezpečila difúzna bariéra medzi ITO a aktívnou vrstvou PEDOT s dôsledkom vyššieho a stabilnejšieho prenosu náboja polymérnymi vrstvami.

Ďalej pri tomto porovnaní je pozorovateľné, že u druhej štruktúry Obr. 5.16 sa tiež znížilo prahové napätie diód a začínajú sa otvárať už medzi 4 V až 6 V, s čoho vyplýva, že je s nimi možno pracovať pri nižších napätiach a teda nižšom stratovom výkone ako s jednoduchou štruktúrou prvého vzorku Obr. 5.13, u ktorého bolo treba vyššieho prahového napätia až o 4 V.

U druhej štruktúry je ďalej dobre blokujúci záverný smer ktorý v závernom smere pri napätiach pri ktorých dióda v priepustom smere už vedie prúd v jednotkách μA , tak v závernom smere je len minimálny prúd o hodnotách desiatok nA. V porovnaní s prvou štruktúrou u ktorej nastáva rast prúdu skoro pri rovnakých hodnotách záverného napätia ako v priamom smere, avšak prúd sa pohybuje v jednom prípade do 1 μA a inak pod 0,5 μA , čo je ale stále vyššie ako pri druhej štruktúre.

Z čoho je zrejmé, že pridaním vrstvy polyméru MDMO-PPV sa zlepšili diódové vlastnosti vzorku.

Rozptyly parametrov v závernom smere sú graficky znázornené na ďalšom grafe v porovnaní napätia, pri ktorom rastie záverný prúd, ktorý pri zvyšovaní vedie pravdepodobne k prierazu v závernom smere a saturačného prúdu v závernom smere, ktorý sa pre vhodnejšie porovnanie stanovil pri - 6 V s dôvodu exponenciálnej charakteristiky prúdu, ktorý nebol konštantný.

Ako ďalší parameter sa stanovil dynamický odpor, definovaný pri prechode striedavého prúdu, stanovený pre prúd v rozsahu 0,5 – 1 μA , aby ho bolo možné vypočítať pre porovnanie všetkých diód. A následne je graficky znázornený jeho rozptyl v porovnaní s prúdom v priamom smere. Ktorého hodnota sa pohybuje v dosť veľkých hodnotách pre prvú štruktúru od 0,7 do 1,7 $\text{M}\Omega$ a pre druhú štruktúru od 1,5 do 4,5 $\text{M}\Omega$ Obr. 5.14 a Obr. 5.17.

Hodnoty zistených parametrov sú zapísané v tabuľke Tab. 3 pre prvú štruktúru a tabuľke Tab. 4 pre druhú meranú štruktúru.

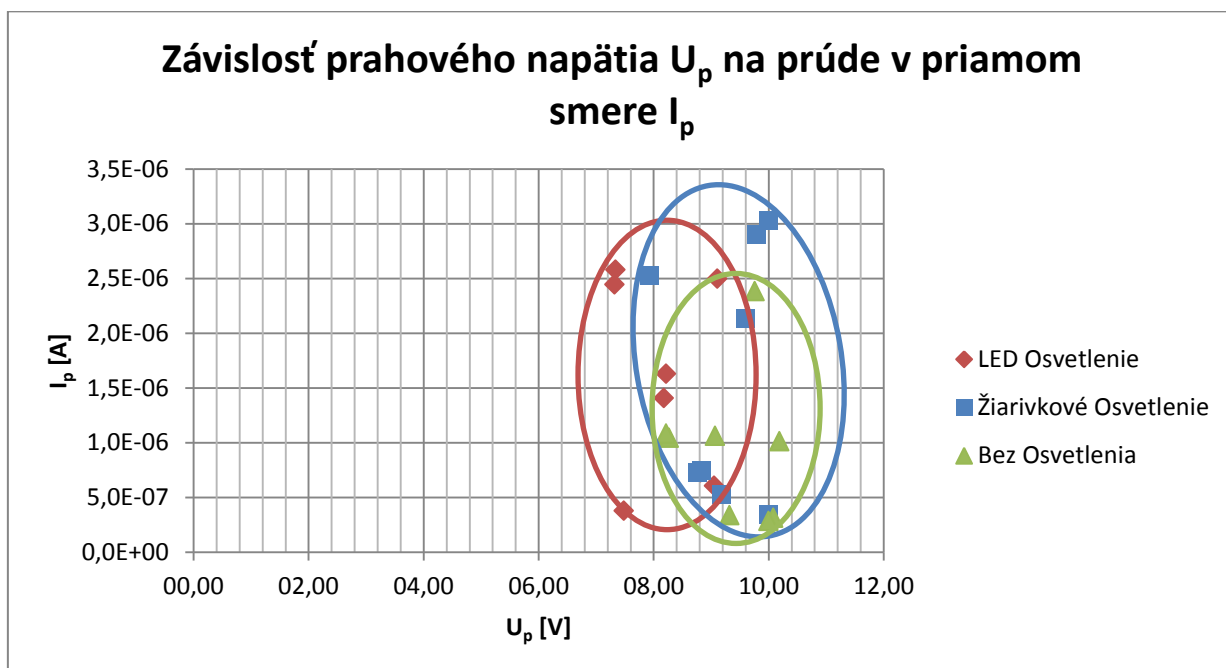
Tab. 3 Tabuľka nameraných parametrov pre štruktúru 1.

	Prahové napätie U_p [V]			Napätie v závernom smere vedúce k predpokladanému prirazu U_b [V]		
	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia
1. dióda	08,18	07,94	08,27	-6,86	-6,79	-7,11
2. dióda	09,05	10,00	10,08	-7,97	-8,77	-9,69
3. dióda	09,11	09,80	10,19	-8,37	-	-8,84
4. dióda	08,82	09,60	09,07	-9,30	-8,97	-9,13
5. dióda	08,22	09,18	10,00	-8,06	-8,67	-8,89
6. dióda	07,48	08,76	09,76	-9,06	-9,53	-9,86
7. dióda	07,32	10,00	08,22	-8,86	-9,78	-9,43
8. dióda	07,34	08,84	09,32	-9,01	-9,64	-9,76
	Prúd v priamom smere pri $U = 10V$ I_p [A]			Záverný saturačný prúd I_z [A] pri -6 V		
	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia
1. dióda	1,41E-06	2,53E-06	1,04E-06	-1,93E-08	-1,47E-08	-1,09E-08
2. dióda	6,06E-07	3,03E-06	3,14E-07	-1,84E-08	-6,76E-10	-7,61E-09
3. dióda	2,50E-06	2,90E-06	1,01E-06	-5,37E-08	-4,17E-09	-9,58E-09
4. dióda	7,29E-07	2,13E-06	1,06E-06	-2,74E-08	-4,26E-08	-2,61E-08
5. dióda	1,63E-06	5,22E-07	2,82E-07	-2,51E-08	-1,32E-08	-1,18E-08
6. dióda	3,76E-07	7,27E-07	2,38E-06	-1,99E-08	-16,3791E-9	-2,06E-08
7. dióda	2,45E-06	3,40E-07	1,08E-06	-3,01E-08	-1,01E-08	-1,54E-08
8. dióda	2,58E-06	7,41E-07	3,37E-07	-2,78E-08	-1,38E-08	-1,23E-08
	Dynamický odpor $0,5\mu A - 1\mu A$ R_d [Ω]					
	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia			
1. dióda	9,67E+05	9,92E+05	8,56E+05			
2. dióda	1,43E+06	7,04E+05	1,29E+06			
3. dióda	9,75E+05	1,17E+06	1,25E+06			
4. dióda	1,49E+06	1,52E+06	1,44E+06			
5. dióda	1,35E+06	1,29E+06	1,34E+06			
6. dióda	1,68E+06	1,55E+06	1,41E+06			
7. dióda	1,46E+06	1,25E+06	1,33E+06			
8. dióda	1,43E+06	1,31E+06	1,55E+06			

Tab. 4 Tabuľka nameraných parametrov pre štruktúru 2.

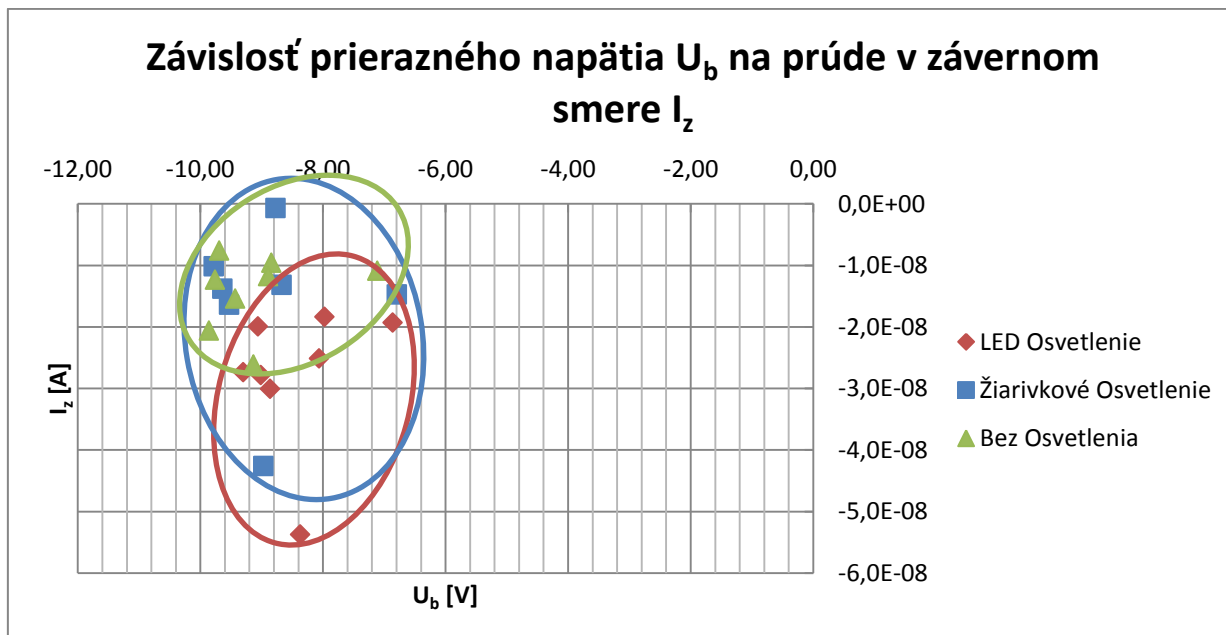
	Prahové napätie U_p [V]			Napätie v závernom smere vedúce k predpokladanému prierazu U_b [V]		
	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia
2. dióda	06,50	05,00	05,00	-4,25	-5,09	-
3. dióda	05,59	04,40	04,40	-4,90	-6,09	-8,5
5. dióda	04,80	06,00	06,00	-5,19	-8,19	-9,3
6. dióda	05,90	05,90	-	-9,50	-3,5	-9,8
7. dióda	06,50	06,00	06,00	-5,38	-9,34	-9,98
8. dióda	05,88	06,00	06,00	-6,48	-7,73	-9,23
	Prúd v priamom smere pri $U = 10V$ I_p [A]			Záverný saturačný prúd I_z [A] pri -6 V		
	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia
2. dióda	3,98E-06	2,09E-06	1,67E-06	-1,38E-07	-1,06E-09	-4,79E-08
3. dióda	2,66E-06	2,30E-06	1,78E-06	-3,73E-08	-3,37E-09	-2,23E-08
5. dióda	5,40E-06	3,71E-06	2,93E-06	-4,51E-08	-2,38E-09	-3,10E-10
6. dióda	4,03E-06	3,09E-06	-	-3,61E-08	-1,65E-09	-
7. dióda	4,81E-06	2,22E-06	1,90E-06	-3,08E-08	-1,15E-09	-2,12E-10
8. dióda	8,96E-06	1,96E-06	1,96E-06	-3,76E-08	-3,33E-08	-5,19E-09
	Dynamický odpor 0,5 μ A - 1 μ A R_d [Ω]					
	LED Osvetlenie	Žiarivkové Osvetlenie	Bez Osvetlenia			
2. dióda	2,71E+06	2,76E+06	4,43E+06			
3. dióda	3,35E+06	2,82E+06	4,05E+06			
5. dióda	1,73E+06	2,02E+06	2,44E+06			
6. dióda	1,82E+06	1,70E+06	1,58E+06			
7. dióda	1,44E+06	2,67E+06	3,12E+06			
8. dióda	2,13E+06	2,90E+06	3,21E+06			

5.3 Rozptyly parametrov



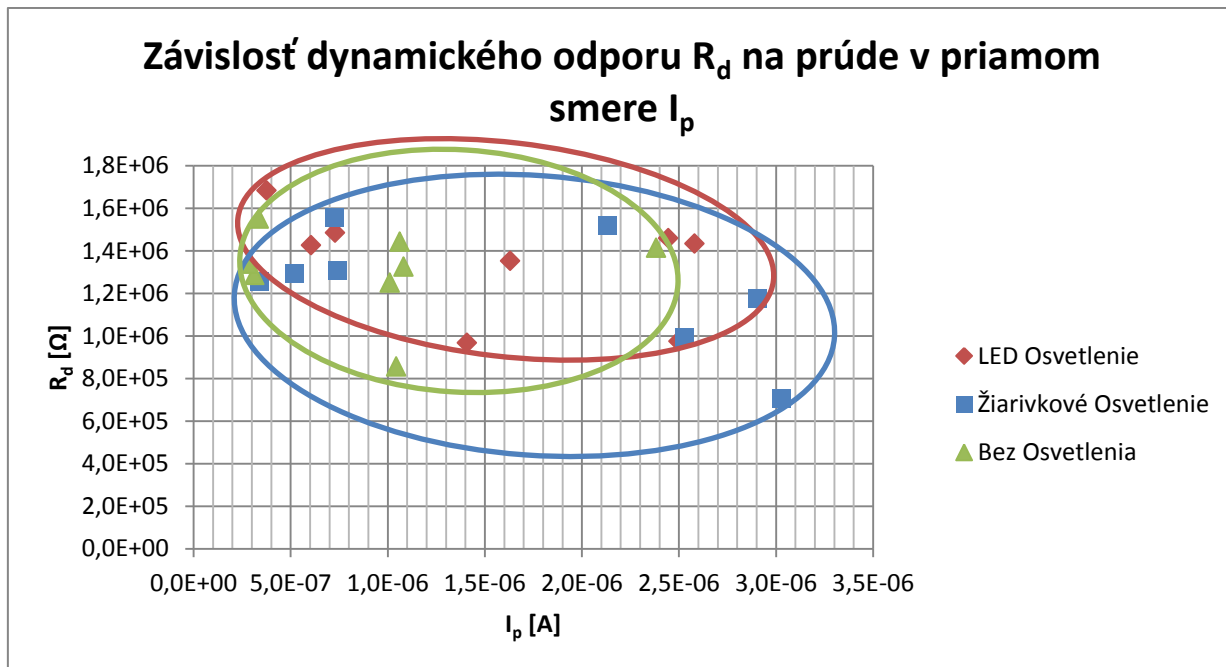
Obr. 5.12 Rozptyly prahového napätia U_p a prúdu v priamom smere I_p , štruktúra 1

V tomto grafe Obr. 5.12 sú znázornené rozptyly parametrov všetkých meraných diód pri štruktúre č.1. Je tu porovnanie veľkosti rozptylov každej diódy pri jej nameraných parametroch prahového napätia a prúdu v priamom smere.



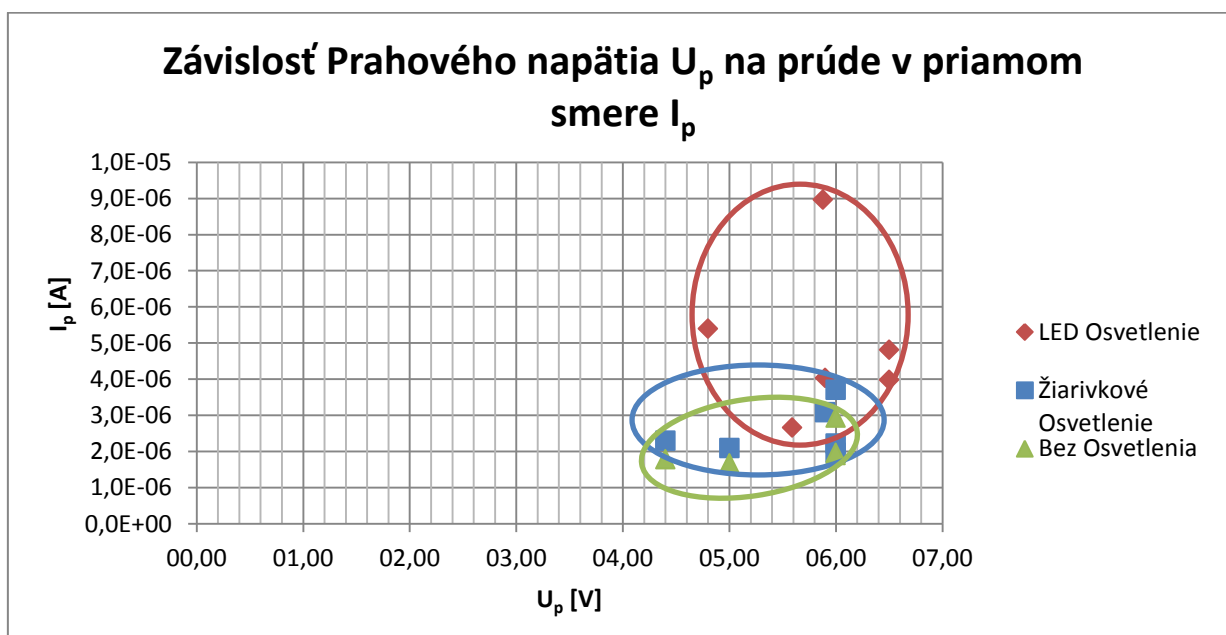
Obr. 5.13 Rozptyly prieražného napätia U_b a prúdu v závernom smere I_z , štruktúra 1

Nasledujúci graf Obr. 5.13 znázorňuje rozloženie rozptylov pre zmerané prierné napätie a prúd v závernom smere odčítaný pri napätí – 6 V pri štruktúre č.1. Kde je možné pozorovať zmenu parametrov v závernom smere pri výrobnom procese.



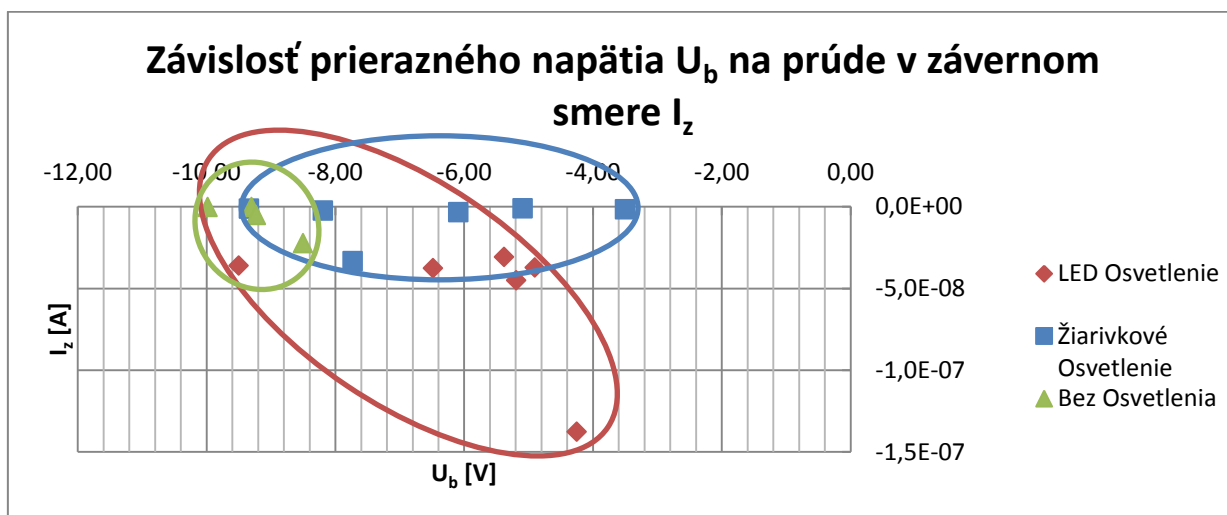
Obr. 5.14 Rozptyly dynamického odporu R_d a prúdu v priamom smere I_p , štruktúra 1

Tento graf Obr. 5.14 zobrazuje ďalšie možné porovnanie rozptylov dynamického odporu meraného medzi 0,5 – 1 μA a prúdom v priamom smere pri 10 V.



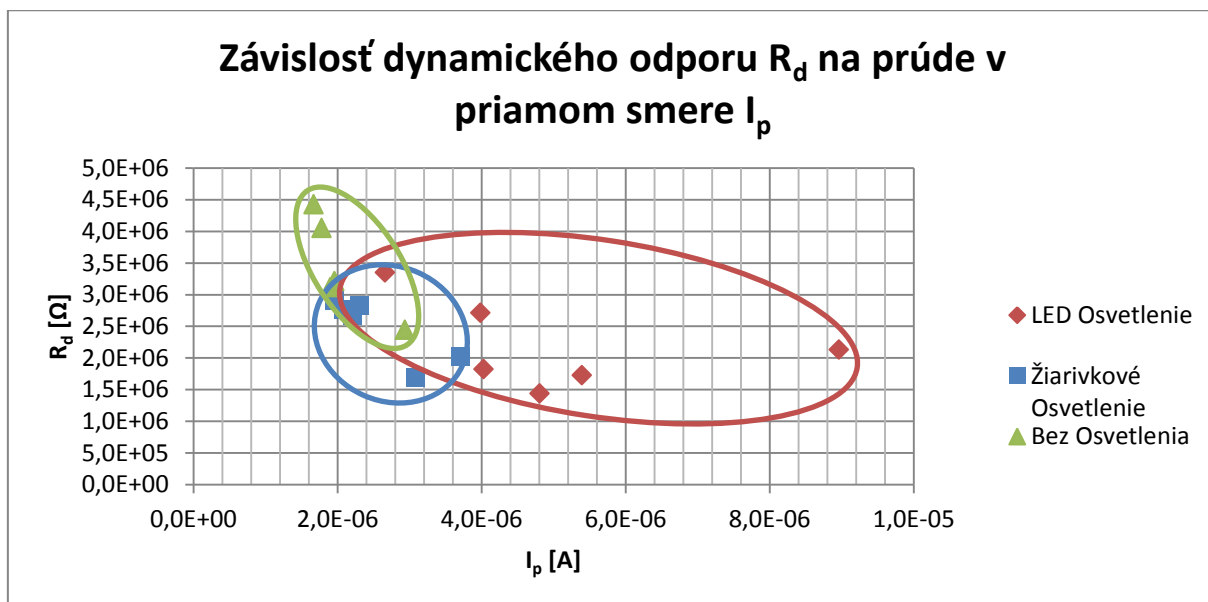
Obr. 5.15 Rozptyly prahového napätia U_p a prúdu v priamom smere I_p , štruktúra 2

U grafu Obr. 5.15 je zobrazená štruktúra č.2, kde sa porovnávajú rozptyly prahového napätia a prúdu v priamom smere. Znova ako u prvej štruktúry sa tu porovnávajú rovnaké parametre, ale ako je vidieť už pri druhej štruktúre sa dosiahlo vyšších prúdov a menších napätí diódami.



Obr. 5.16 Rozptyly prahového napätia U_p a prúdu v priamom smere I_p , štruktúra 2

V ďalšom grafe Obr. 5.16 rozptylov prierného napätia a prúdu v závernom smere druhej štruktúry je vidieť začiatok otvárania diód v závernom smere o niekoľko jednotiek voltov vyššie ako v priamom a tiež až o skoro tri rády nižším prúdom.



Obr. 5.17 Rozptyly dynamického odporu R_d a prúdu v priamom smere I_p , štruktúra 2

V grafe Obr. 5.17 znázornené rozptyly dynamického odporu a prúdu v priamom smere je u druhej štruktúry vidieť o niečo vyšší rozptyl odporov.

Obece je možné povedať, že svetlo výrazne ovplyvňuje súčiastku a z rozptylu parametrov vyplýva, že sa parametre zhoršujú. Dochádza k určitej nestabilite parametrov práve v dôsledku zmeny intenzity svetla pôsobiaceho na organickú súčiastku.

5.1 Zhrnutie

Celkové zhrnutie v porovnaní pri dvoch meraných štruktúrach polymérnych LED diód. Prvá štruktúra s *ITO / PEDOT / Alq₃ / Al* sa vyznačuje vyššími prahovými napätiami potrebnými pre otvorenie diódy, nábehom otvárania, prierazu diódy v závernom smere pri rovnakých napätiach ako prahové v priamom smere, o niečo vyššom závernom prúde a menšom dynamickom odpore diódy.

U druhej meranej štruktúry *ITO / PEDOT / MDMO-PPV / Alq₃ / Al* s pridanou vrstvou MDMO-PPV sa dosiahlo zníženiu prahových napätí o cca 4 V, čomu zodpovedá aj zvýšenie prúdu v priamom smere. Nárast prúdu, ale nie je na začiatku exponenciálny, ale lineárny čo je pravdepodobne spôsobené odporom aktívnej vrstvy. V závernom smere je oproti prvej štruktúre nižší záverný prúd, a prepúšťanie diódy v závernom smere dochádza až o asi 4 V viac ako pri prahovom napätí, a len pri prúdoch jednotky až desiatky nA, čo vyhovuje o niečo viac ako pri prvej štruktúre.

Čiže použitím materiálu *MDMO-PPV* v štruktúre sa zvýši celková vodivosť polymérnej diódy, ktorá je priamo závislá na intenzite dopadajúceho osvetlenia na štruktúru. Vyššou intenzitou osvetlenia sa zvýši aj vodivosť štruktúry.

Pri porovnaní zmeny parametrov v závislosti na zmenách osvetlenia je na charakteristikách vidieť že osvetlenie mení elektrické vlastnosti štruktúr. Tieto zmeny nie sú nejako znateľné, ale je nutné s nimi počítať pri návrhu. Zmena prahového napätia v rozsahu do 1 – 1,5 V medzi silným a bez osvetlenia, prípadne prúdu v priamom smere v rozsahu 1 – 2 μA .

Emisné charakteristiky nemohli byť určené, pretože kvantový výťažok diód bol nulový. To mohlo byť spôsobené rýchlou degradáciou materiálu vplyvom kyslíku a vlhkosti.

6 Záver

V bakalárskej práci je ako prvá rozobratá základná podstata a princíp pohybu elektrónov, teda vedenie prúdu, v organických materiáloch. Kde sú popísané možné javy, ktoré sa vyskytujú a sú zodpovedné za prenos náboja v organických materiáloch ako sú makromolekuly polyméry, malo molekulové látky, a polymérne elektródy. V ďalšej časti je kapitola o aplikácií týchto organických materiálov pri výrobe a princípe funkčnosti organických svetlo emitujúcich zariadení.

V práci sú teda spísané obecné poznatky z oblasti organických materiálov a ich možnosti použitia. Väčšia časť sa v teoretickej časti sústreďuje na základ a funkciu organických materiálov v aplikácii pri výrobe a funkčnosti organickej polymérnej svetlo emitujúcej diódy.

Praktická časť bakalárskej práce je sústredená na porovnávanie elektrických vlastností a parametrov u dvoch rôznych štruktúrnych zloženiach polymérnej diódy.

Výsledkami z merania sa získali porovnania ako sa polymérne diódy správajú pri rôznej intenzite dopadajúceho žiarenia. Kde je vidieť, že pri prvej štruktúre dochádzalo pri zvýšení alebo znížení intenzity k menšej vodivosti vrstiev, avšak pri druhej štruktúre sa dosiahlo zvyšovaním osvetlenia sa zvyšovala aj vodivosť vrstvy, ktoré sa začínali otvárať pri nižších napätiach. Čo bolo dosiahnuté pridaním ďalšej vrstvy MDMO-PPV, ktorá pri reakcii z okolitými fotónmi dosiahla menší odpor vrstvy, teda lepšiu pohyblivosť nosičov náboja cez vrstvu. Čo by sa pri prvej štruktúre dalo vysvetliť, že pri už pri ďalšom zvyšovaní osvetlenia sa v polyméru pohyblivosť nosičov náboja klesala.

Ďalším porovnaním bolo možno vidieť grafy pri porovnaní všetkých V-A charakteristík diód, kde je pozorovateľné ako veľmi sa od seba líšia jednotlivé ich priebehy. Toto porovnanie súvisí s výrobným procesom štruktúr, teda ako odlišné vlastnosti majú jednotlivé vyrobené diódy na jednom substráte. Na ktorých je vidieť, že sa pri prvej štruktúre pohybuje prahové napätie v rozsahu 2 V. Pri druhej štruktúre je rozsah prahového napätia takmer rovnaký, a tiež tam nastávajú rozdiely v množstve prúdu tečúcim vrstvami.

Nasledovne ďalšie porovnanie medzi oboma použitými štruktúrami, kde prvá štruktúra sa vyznačuje vyššími prahovými napätiami, ktoré sú potrebné pre jej otvorenie a teda dosiahnutie vodivosti vrstvy. Kde pre porovnanie u druhej štruktúry, pridaním ďalšej vrstvy, konkrétne MDMO-PPV sa dosiahlo zníženie týchto prahových napätí o niekoľko voltov. Tieto porovnanie sú vidieť na grafoch pri rôznych osvetleniach, kde sa správajú rovnako. Čiže v závere sme dosiahli pridaním ďalšej vrstvy MDMO-PPV zlepšenie vlastností diód, ktoré je možné používať pri nižších napätiach.

Hlavným porovnávaním štruktúr a správania polyméru pri rôznych osvetleniach sa zistilo že je pri týchto polymérnych zloženiach nutné brať tieto parametre v úvahu pri ich používaní. Keďže nám tieto vplyvy osvetlenia istým spôsobom ovplyvnia elektrické parametre, čo v samotnom zariadení môže mať veľký vplyv na presnosť, alebo nechcenému ovplyvňovaniu ďalších súčastí.

7 Bibliografia

1. **INZELT, G.** *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*. Budapest : Springer, 2008. ISBN 978-3-54075929-4.
2. **PROKEŠ, J., NEŠPŮREK, S. a STEJSKAL, J.** Vodivé polymery Inteligentý materiály pro nové století. *Vesmír*. 80, 2001.
3. <http://www.gvi.cz>. *Gymnázium, Střední odborná škola a vyšší odborná škola, Ledec nad Sázavou*. [Online] [Datum: 18. 11 2010.] <http://www.gvi.cz/files/chemie/mml.pdf>.
4. <http://en.wikipedia.org>. *Wikipedia*. [Online] [Datum: 11. 12 2010.] http://en.wikipedia.org/wiki/Heterocyclic_compound.
5. **KRAJČOVIČ, J.** Studium thiofenových oligo-kopolymerů: syntéza a optoelektronické. [ed.] CSc prof. RNDr. Zdeněk Friedl. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010, s. 126.
6. <http://www.gvi.cz>. *Gymnázium, Střední odborná škola a vyšší odborná škola, Ledec nad Sázavou*. [Online] [Datum: 15. 12 2010.] <http://www.gvi.cz/files/chemie/hybridizace.pdf>.
7. <http://www.zsstaflova.cz/>. *Zš Stáflava*. [Online] [Datum: 8. 12 2010.] http://www.zsstaflova.cz/vyukove_materialy/chemie/Redoxni_reakce.ppt.
8. **DÍORIO, M. a TAO, Y.** Organic and Polymeric Light Emitting Devices. *Molecular Nanoelectronics*. Canada : s.n., 2003.
9. **KLAUK, H. a JACKSON, T. N.** Organic Thin Film Transistors. *Molecular Nanoelectronics*. s.l. : American Scientific Publishers, 2003.
10. *Wikipedia*. <http://en.wikipedia.org>. [Online] [Datum: 8. 12 2010.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polaron>.
11. <http://en.wikipedia.org>. *Wikipedia*. [Online] [Datum: 11. 12 2010.] http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_orbital.
12. **GALBIČKA, T.** *Organické polovodiče a ich aplikácie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 31 s. Vedúci semestrálnej práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

8 Zoznam použitých skratiek, symbolov a príloh

8.1 Použité skratky

LED - Light Emitting Diode (svetlo emitujúca dióda)
OLED - Organic Light Emitting Device (organické svetlo emitujúce zariadenie), alebo Organic Light Emitting Diode (organická svetlo emitujúca dióda)
PLED - Polymer Light Emitting Diode (polymérna svetlo emitujúca dióda)
LCD - Liquid Crystal Display (obrazovka z tekutých kryštálov)
OFET - Organic Field Effect Transistor (organický tranzistor riadený elektrickým poľom)
MOS - Metal Oxide Semiconductor (kov oxid polovodič)
TFT - Thin Film Transistor (tenkovrstvý tranzistor)
HOMO - High Occupied Molecular Orbital (najvyššie obsadený molekulový orbital)
LUMO - Low Unoccupied Molecular Orbital (najnižšie neobsadený molekulový orbital)
PPV - Poly(p-phenylene vinylene)
CN-PPV - Cyano- Poly(p-phenylene vinylene)
PEDOT - polyethylenedioxythiophene
PET - Polyetyléntereftalát
PEN - Polyetylénnaftalát
DCM - Dichlórometán
ITO - Indium Tin Oxid
ETL - Electron Transport Layer (vrstva pre prenos elektrónov)
HTL - Hole Transport Layer (vrstva pre prenos dier)
Å – Ångström, jednotka dĺžky, $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$

8.2 Prílohy na CD

Elektronická príloha obsahuje všetky zmerané grafy použité pri práci.

Názov dokumentu na CD: *vysledky_merania_grafy.docx*