

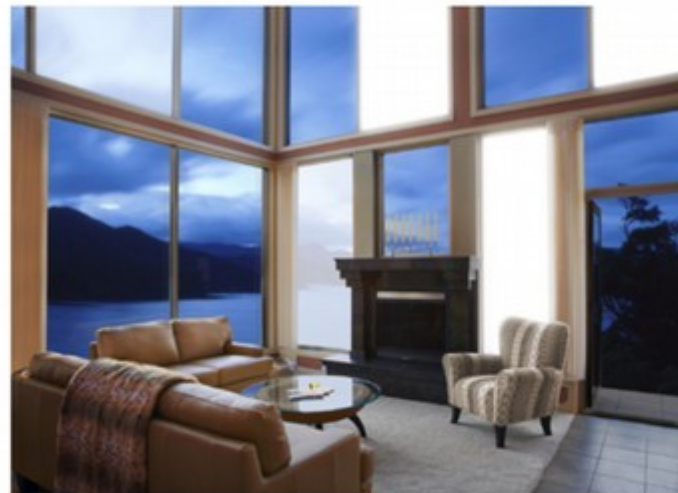
Organická elektronika & vrstvy funkčních molekul

Organická elektronika na trhu

Televisions and Displays (LG)



Solid-State White Lighting (Siemens)



Smartphones (Samsung)



Emerging Applications (Samsung)



Fyzikálně-chemický základ

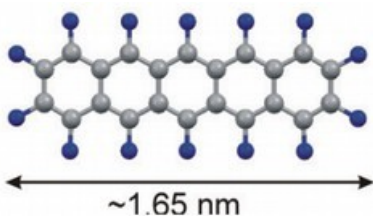
Organická polovodiče

Organické polovodiče - materiály

- typicky molekuly obsahující π -konjugovaný systém elektronů
- malé molekuly nebo polymery
- existují organické polovodiče **p-typu a n-typu**
- modifikace optických a elektrických vlastností lze dosáhnout míšením molekul a chemickou modifikací (např. fluorinací)

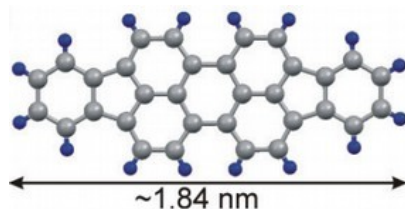
Příklady – malé molekuly

Pentacen



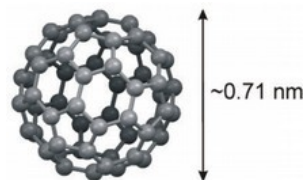
Polovodič typu p

Diindenoperylen



p-typ

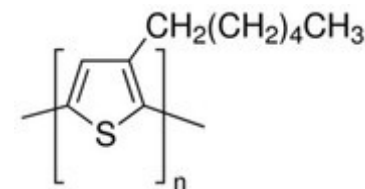
Buckminsterfulleren, C₆₀



n-typ

Příklady – polymer

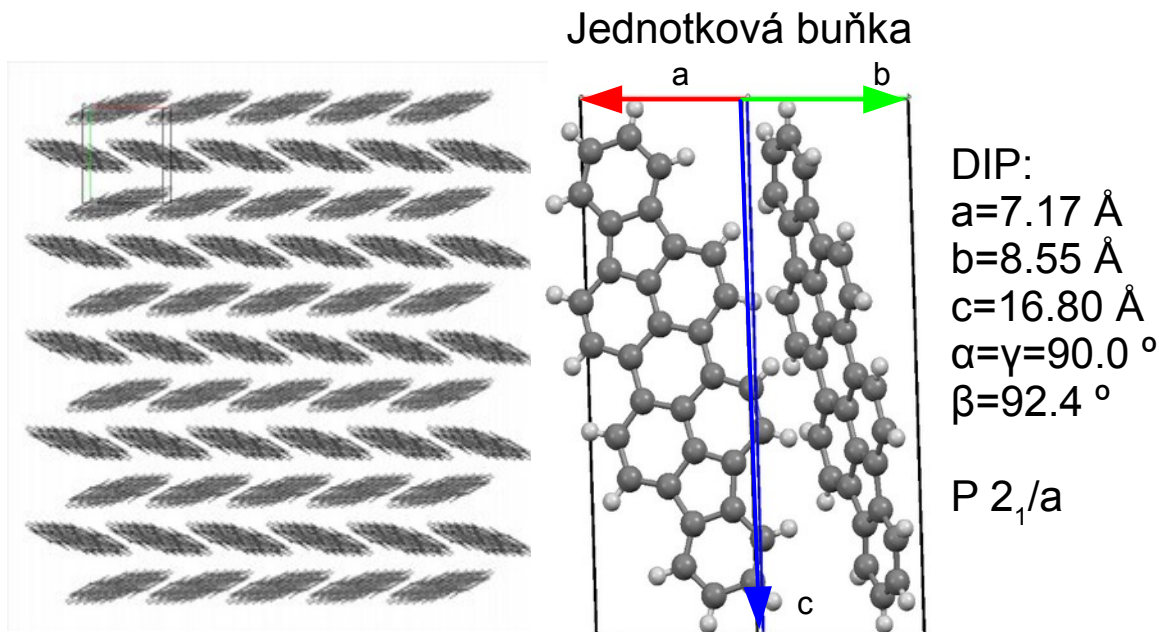
P3HT - Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)



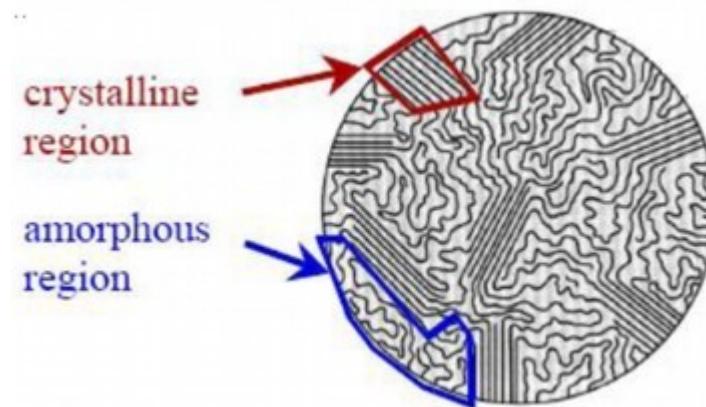
p-typ

Depozice tenkých vrstev: depozice molekulárním svazkem, spin-coating, tisk adaptovanou inkoustovou tiskárnou

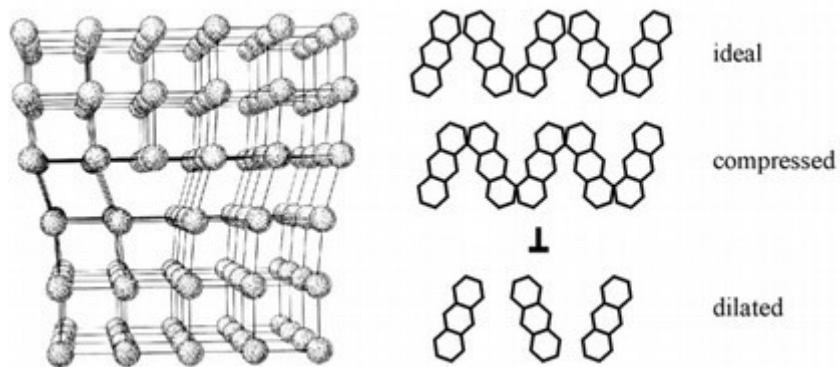
Uspořádání molekul OP



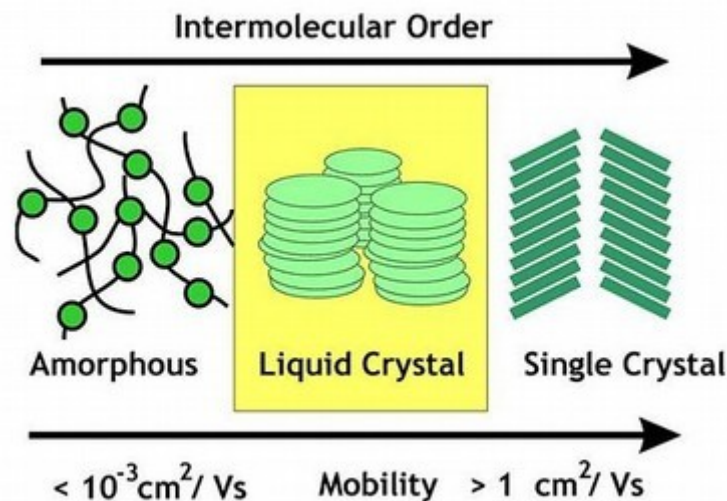
Uspořádání molekul DIP v krystalu
 Herring-bone struktura – typická pro OP



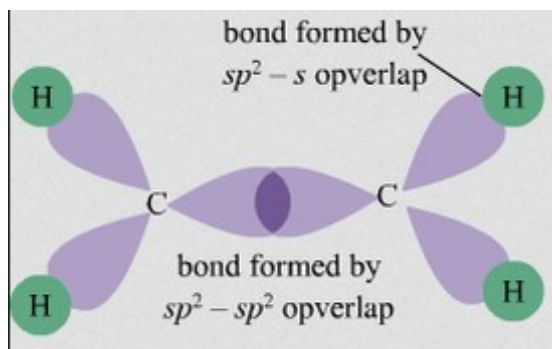
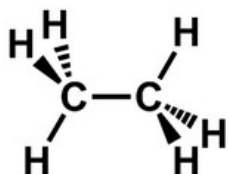
Polymery



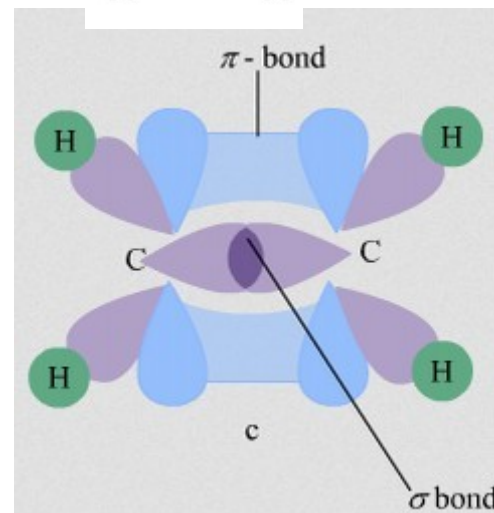
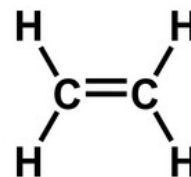
Poruchy v krystalové mříži - dislokace



π vazba



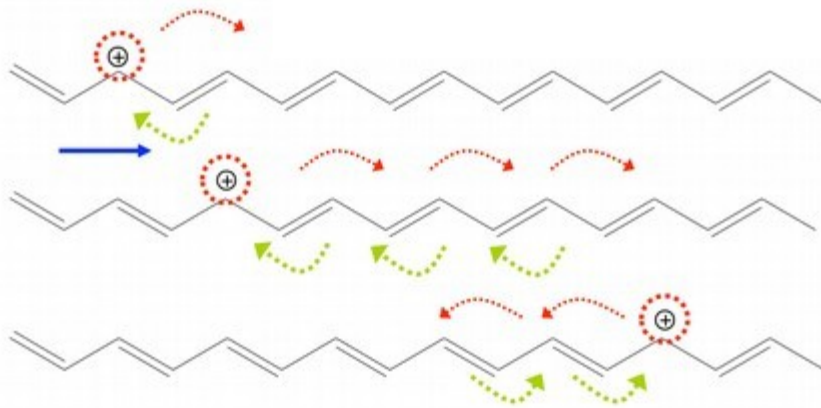
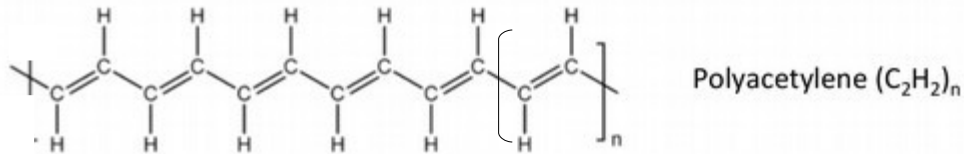
etan



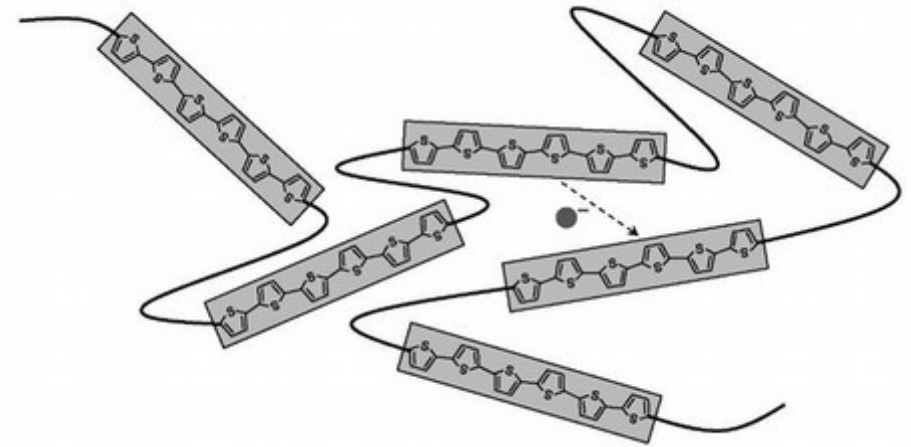
eten

- π vazba – překryv p_z orbitalů sousedních atomů
- p_z orbitaly jsou kolmé na osu C-C (σ vazbu)
- π vazba – delokalizovaná elektronová hustota nad a pod rovinou molekul
- π vazba je slabá ve srovnání se σ vazbou – vykazuje elektronovou excitační energii v řádech několika eV

Pohyb náboje v OP



Intramolekulární transport náboje

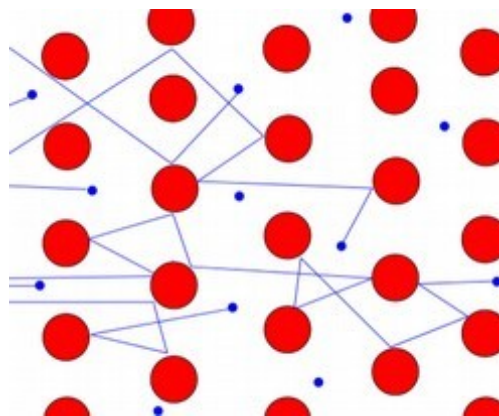


Intermolekulární transport náboje
(hopping = přeskoky)

- Delokalizace náboje v molekule → nositelé náboje se snadno pohybují podél molekul a polymerů (pohyblivost až $600 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$) a jsou na ně vázány
- Mezi sousedními molekulami většinou neexistují vazby, působí mezi nimi jen van der Waalsovy síly
- Mezi sousedními molekulami se pohybují nositelé přeskoky – vede k malé pohyblivosti → max. pohyblivost $1 - 10 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$

Pohyblivost nosičů náboje

Pohyb náboje v anorganických polovodičích (Si, Ge, GaN) a kovech – Drudeho model



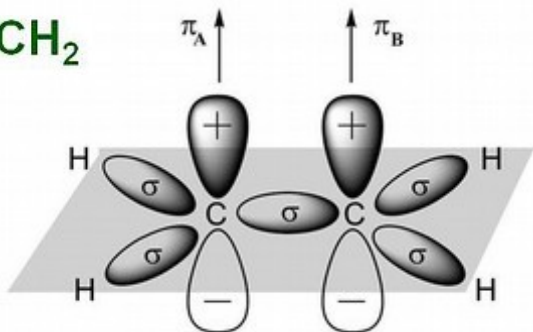
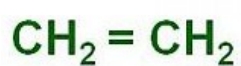
Nositelé náboje se volně pohybují mezi ionty na nichž se rozptylují / brzdí je

Srovnání pohyblivosti elektronů při pokojové teplotě:

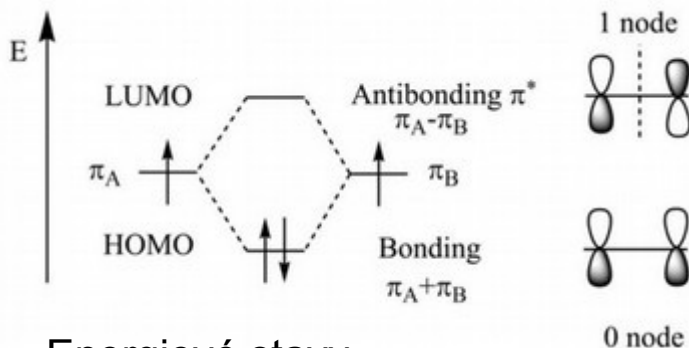
| | |
|----------------------|--|
| Krystal Si | $\leq 1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Ge | $\leq 3900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Organické polovodiče | $\leq 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Amorfní Si | $\leq 0.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |

- Pohyblivost nositelů náboje určuje rychlost součástek (např. pracovní frekvenci procesorů)
- Vyšší uspořádanost (krystalinita) u organických polovodičů → vyšší pohyblivost nábojů

Energiové stavy v OP



Eten

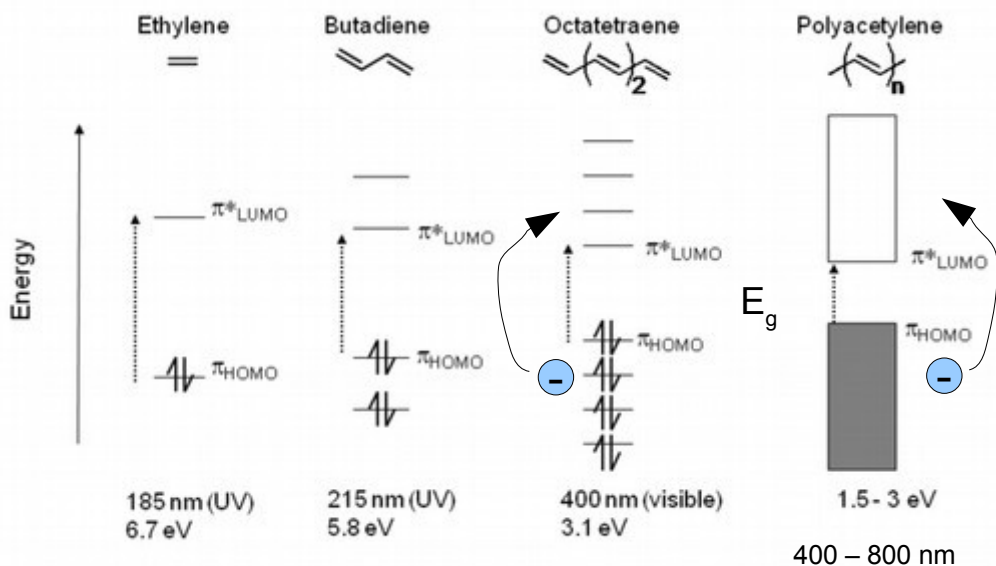


Vyšší energiový stav
znaménko vlnových
funkcí opačné

Energiové stavy

LUMO = nejnižší neobsazený molekulární orbital

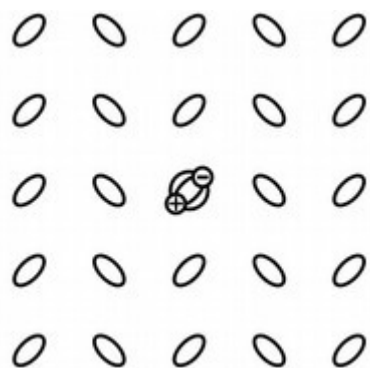
HOMO = nejvyšší obsazený molekulární orbital



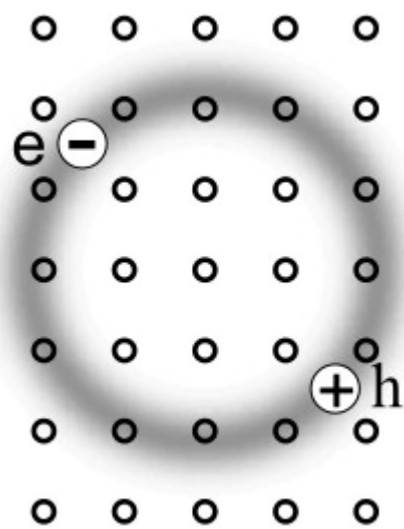
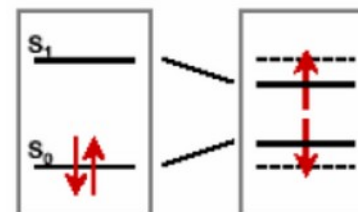
- S prodlužujícím se řetězcem polyenu se zvyšuje množství energiových stavů pod HOMO a nad LUMO
- V limitním $n \rightarrow \infty$ případě je energiový diagram podobný ED anorganických polovodičů
- Elektron může být fotonem excitován z valenčního do vodivostního pásu a zanechat za sebou díru
- Šířka zakázaného pásu E_g určuje barvu pohlcovaného světla

Exciton

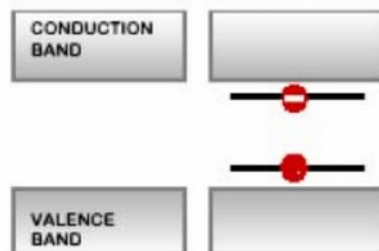
Exciton = **korelovaný pár elektronu a díry**



- **Organické polovodiče**
- **Frenkelův exciton** – lokalizovaný na jedné molekule
- Může se pohybovat mezi molekulami v této formě
- Typický poloměr 1 nm, vazebná energie 1 eV

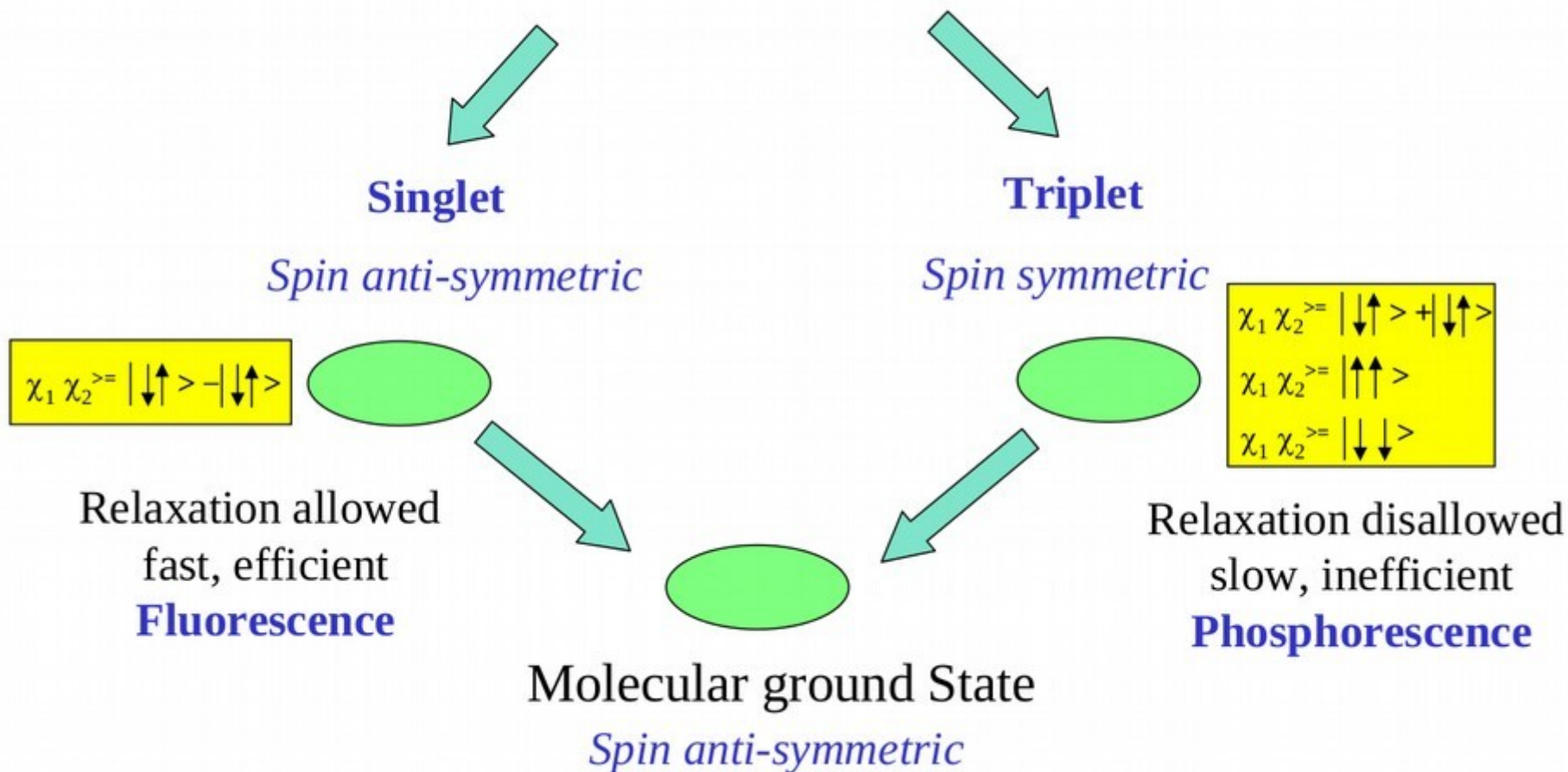


- **Anorganické polovodiče**
- **Wannierův exciton**
- Může se pohybovat skrz mřížku
- Typický poloměr 10 nm, vazebná energie 100 meV

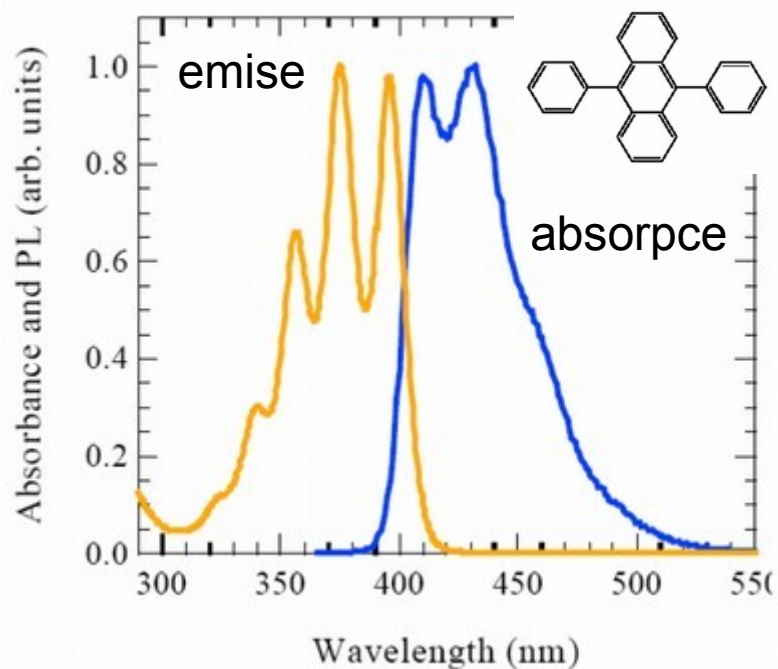


Relaxace excitonů


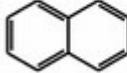
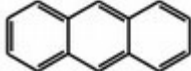
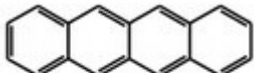
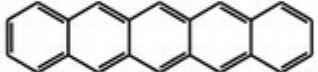

Molecular excited states after electrical excitation



OP – laditelnost optických vlastností



Absorbční a fotoluminiscenční spektrum molekuly DPA

| Molecule | | Absorption |
|-------------|--|------------|
| Benzene |  | 254 nm |
| Naphthalene |  | 311 nm |
| Anthracene |  | 375 nm |
| Tetracene |  | 471 nm |
| Pentacene |  | 582 nm |
| Pyrene |  | 352 nm |

- maximum absorpce a fotoluminiscence v blízké UV, viditelné až blízké infračervené oblasti → vhodné pro optoelektronické aplikace
- maximum absorpce se posouvá k delším vlnovým délkám s rostoucí délkou řetězce s π -konjugovaným systémem elektronů

Přednosti a nevýhody OP

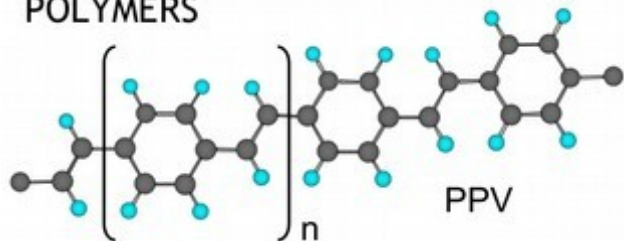


- Nízké náklady a flexibilita
- Produkce na velké plochy
- Jednoduchá chemická laditelnost vlastností
- Integrovatelnost s anorganickými materiály

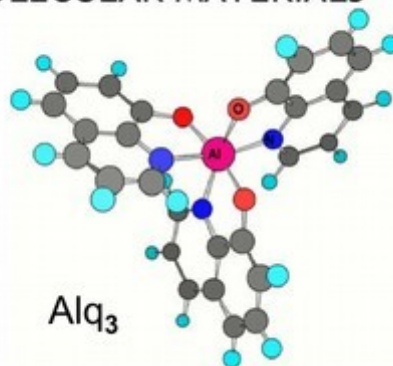


- Stabilita – degradace na vzduchu a ve vlhku
- Kontrola tloušťky u polymerů
- Malá pohyblivost nositelů náboje (pomalé)

POLYMERS

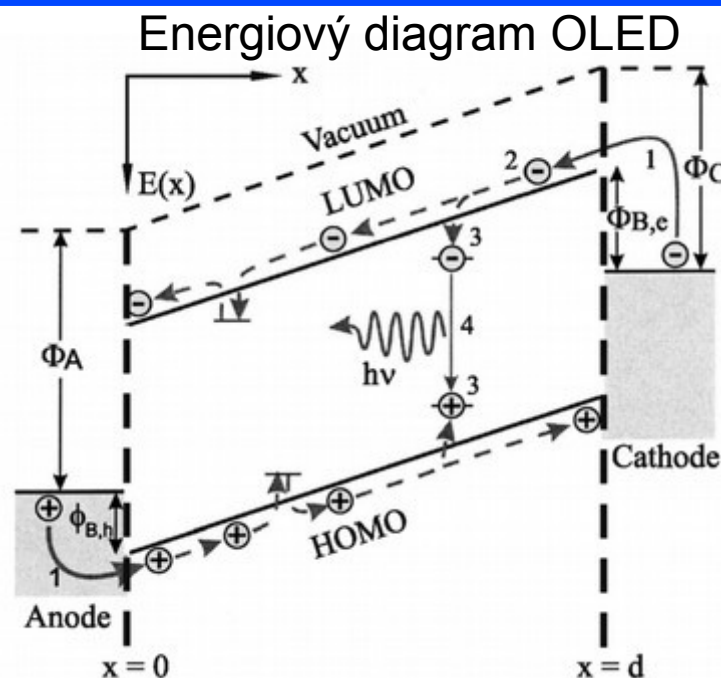
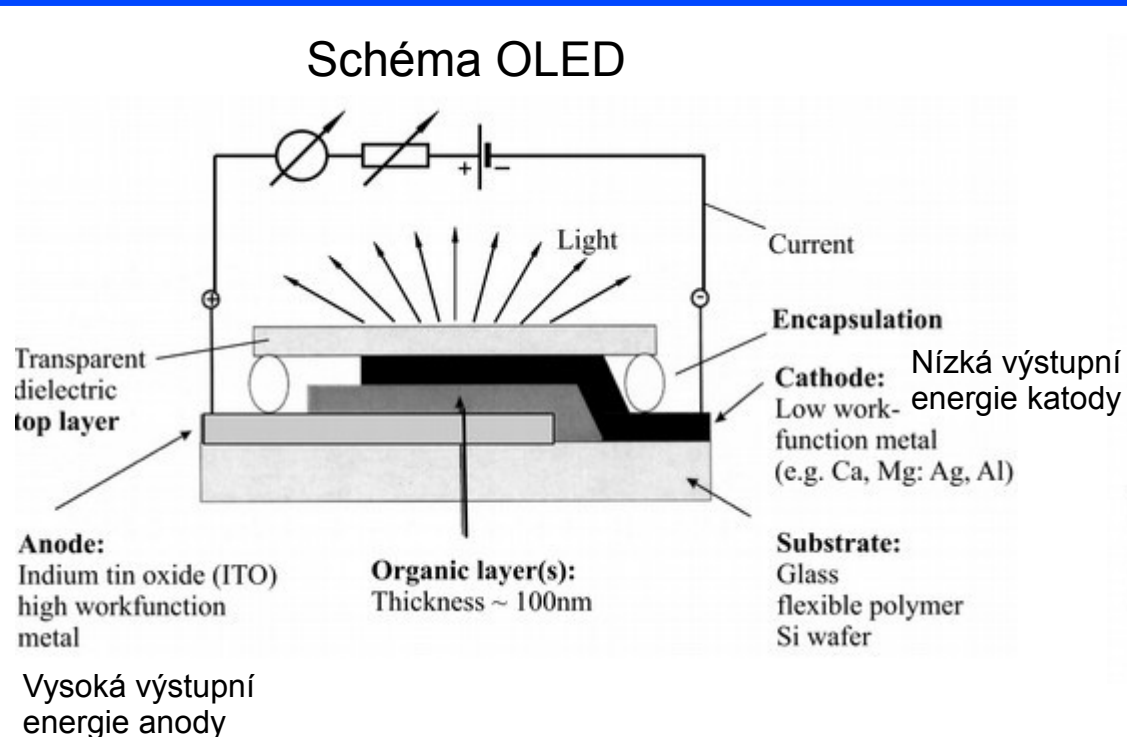


MOLECULAR MATERIALS



Aplikace – OLED (organické světelné diody)

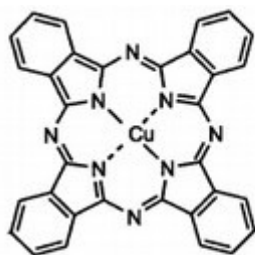
Princip OLED



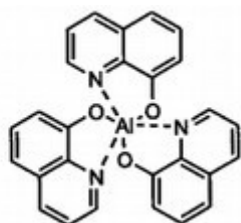
Procesy:

- 1) Elektrony a díry jsou injikovány z elektrod do organického polovodiče
Elektrony z katody → LUMO, Díry z anody → HOMO
- 2) Transport nosičů k protilehlým elektrodám (proud díky potenc. rozdílu na elektrodách)
- 3) Vytvoření vázaného páru elektron-díra při „setkání“ nositelů = Frankelův exciton
- 4) Rekombinace elektronu a díry za emise fotonu (luminiscence)

Často používané materiály OLED



CuPc



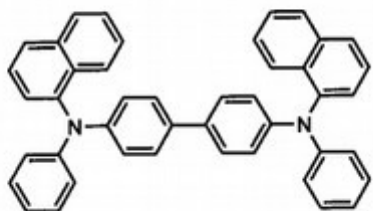
Alq₃

Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

Nízkomolekulární materiály -
nanášeny napařováním



S-NPB



NPB



S-TAD

NPB= N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine

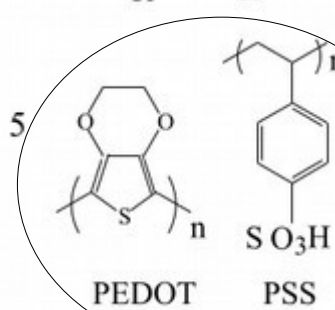
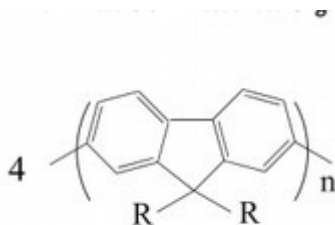
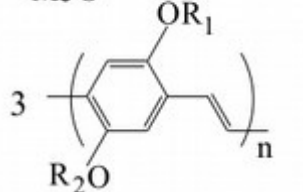
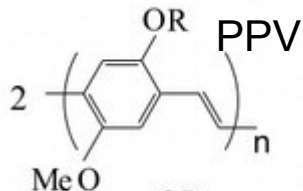
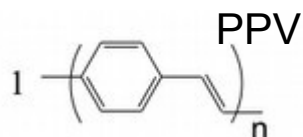
S-TAD = S,S dimethylsulfoxymimin-triazolinedion

PPV = polyphenylene vinylene

PEDOT:PSS = poly(3,4-ethylenedioxythiophene) + polystyrene sulfonate
směs polymerů

Monomery pro polymerní vrstvy
nanášeny spincoatingem a tiskem

PEDOT:PSS materiál pro anody – vodivý polymer



Efektivita OLED

Kvantová výtěžnost (efektivita) – počet emitovaných fotonů na počet injektorových nábojů

Zahrnuje vnitřní a vnější kvantovou výtěžnost

$$\eta_{ext} = \eta_r \phi_f \chi \eta_{out} = \eta_{int} \eta_{out}$$

η_r Pravděpodobnost rekombinace elektronu a díry – poměr děr a elektronů, které byly injektorových a transportovány až do rekombinační oblasti (přibližuje se 1)

ϕ_f Fluorescenční kvantová efektivita (přibližuje se 1)

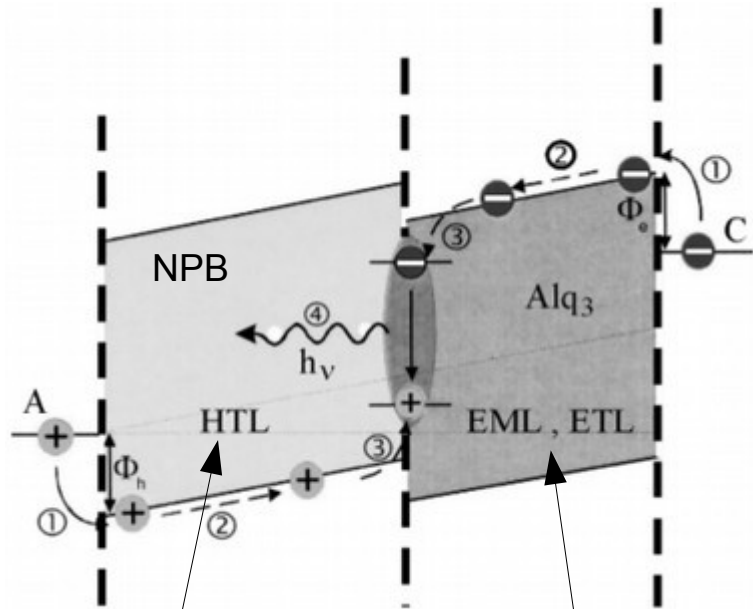
χ Pravděpodobnost vzniku singletového excitonu (přibližuje se 25 %) (tripletové excitony nemohou rekombinovat s vyzářením fotonu – zachování spin čísla)

η_{out} Podíl fotonů vycházejících (unikajících) ze součástky (přibližuje se 20 %)

V klasických OLED systémech je externí kvantová výtěžnost ~4-5%

Zvyšování efektivity

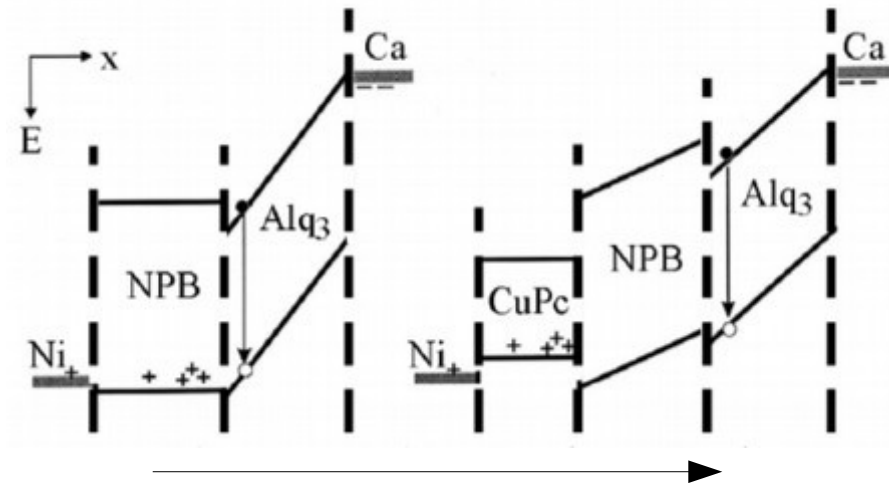
Řešením je multivrstva organických polovodičů + přídatné anorganické vrstvy



Děrová transportní vrstva (HTL) Elektronová transportní vrstva (ETL)

Efektivnější přenos příslušných nositelů n. Poměr el. a děr v rekombinační oblasti 1

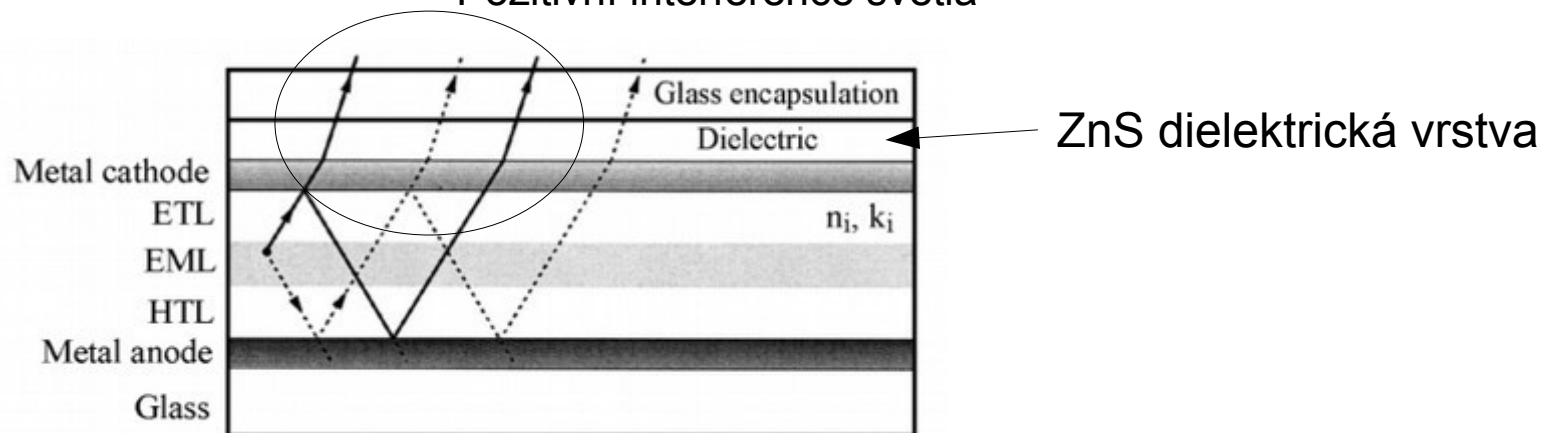
$$\eta_r \rightarrow 1$$



Vrstva ftalocyaninu mědi (CuPc) optimalizuje rozložení el. pole a chrání Alq3 před nadměrným množstvím děr, které by způsobovali degradaci Alq3.

Zvyšování efektivity

Pozitivní interference světla

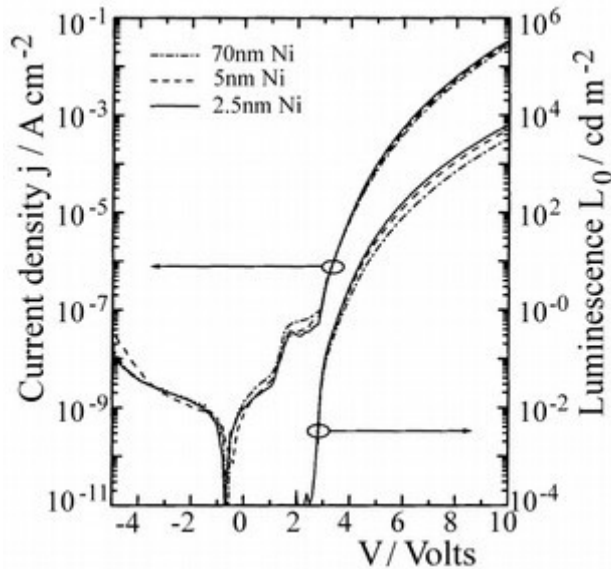


Přidání ZnS vrstvy nad Ca katodu + optimalizace tloušťky vrstvy

→ pozitivní interference přímo vyzařovaného světla a světla odraženého na anodě

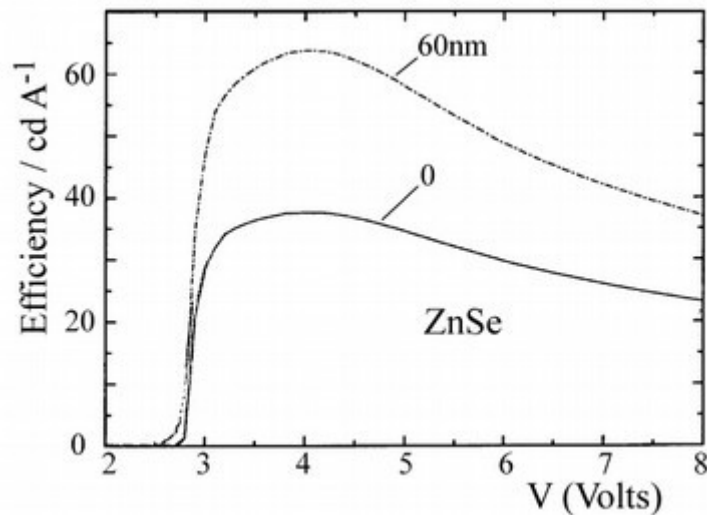
→ účinnější „vyvázání“ světla η_{out} a čistší barvy

Zvyšování efektivity



Optimalizace tloušťky Ni anody na Al substrátu

- takto zvýšení účinnosti 1.6
- při tloušťce Ni 2.5 nm je Ni průhledné a dochází k odrazu světla na Al substrátu s vysokou reflektivitou

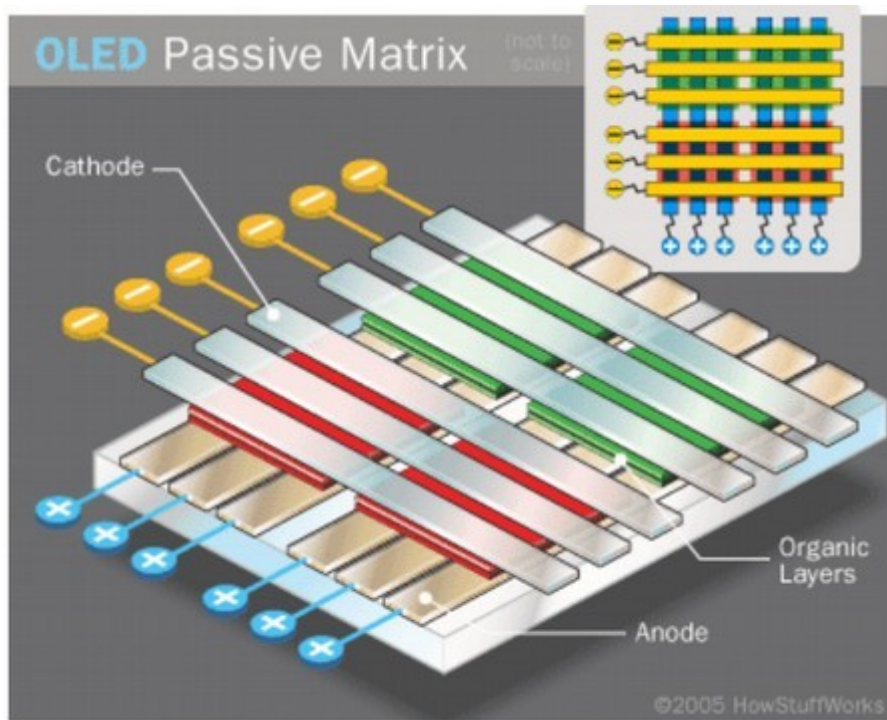


Přidání 60 nm tlusté antireflexní vrstvy ZnS

- zvýšení vnější kvantové výtěžnosti o další faktor 2

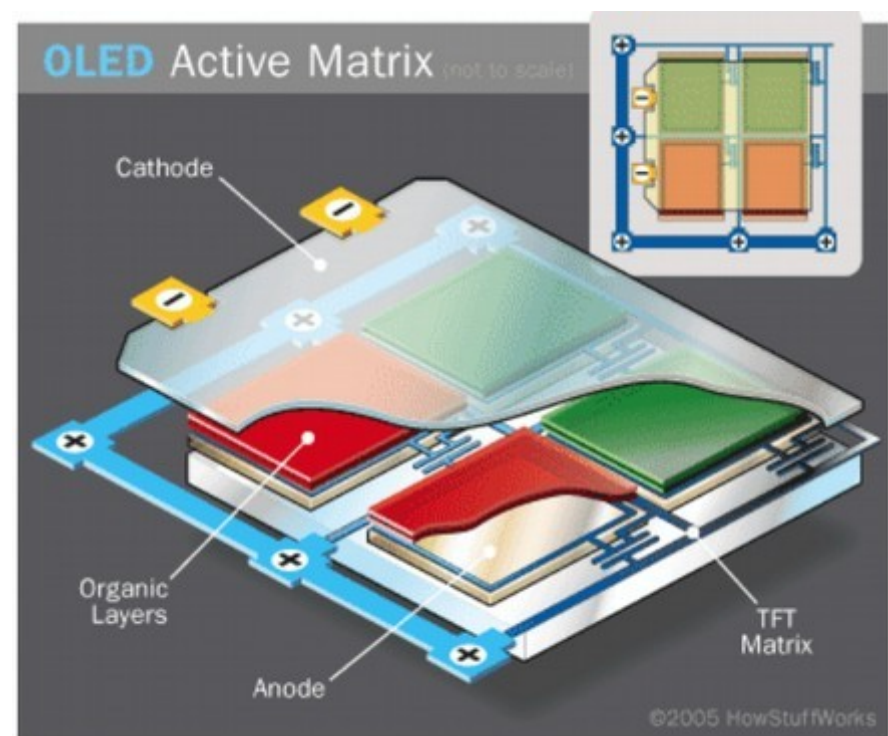
+ další optimalizace tloušťky vrstvy Alq3

OLED displeje



OLED

OLED displej s pasivní maticí elektrod adresujících pixely



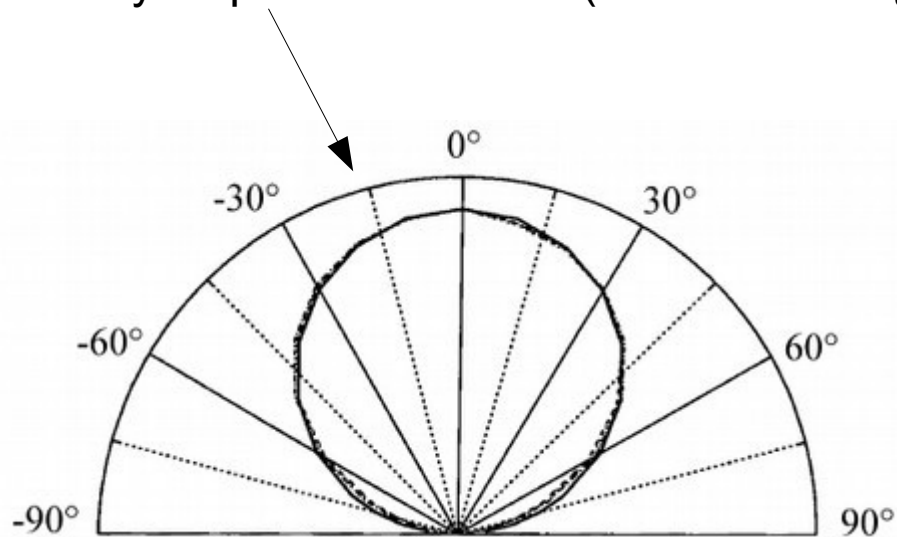
AMOLED

OLED displej s aktivní maticí – pod OLED vrstvou je vrstva transistorů na bázi tenkých vrstev (TFT) které adresují pixely
← tranzistory vyžadují menší příkon na generování potřebného napětí a proudu na OLED pixelech
- důležité pro velkoplošné displeje k redukci spotřeby

OLED displeje

Výhody (AM)OLED displejů:

- Nižší spotřeba energie než LCD (AMOLED nepotřebují podsvit)
- Tenčí displej
- Vyšší kontrast (černější černá)
- Vyšší pozorovací úhel (téměř ± 90 deg)

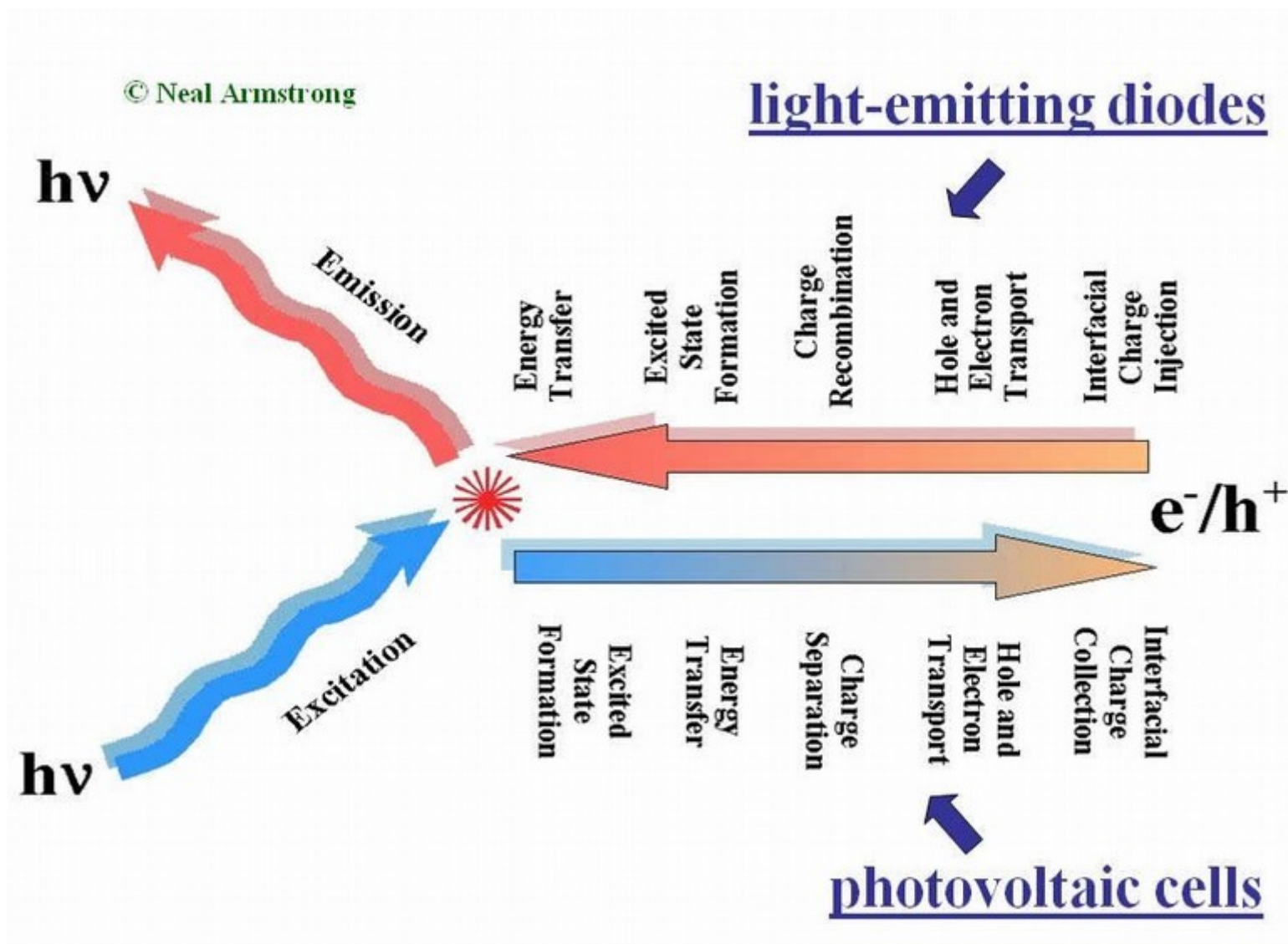


Úhlová závislost svítivosti OLED
srovnaná s ideálním difuzním
zdrojem (Lambertův kosinový zákon)
- perfektní shoda

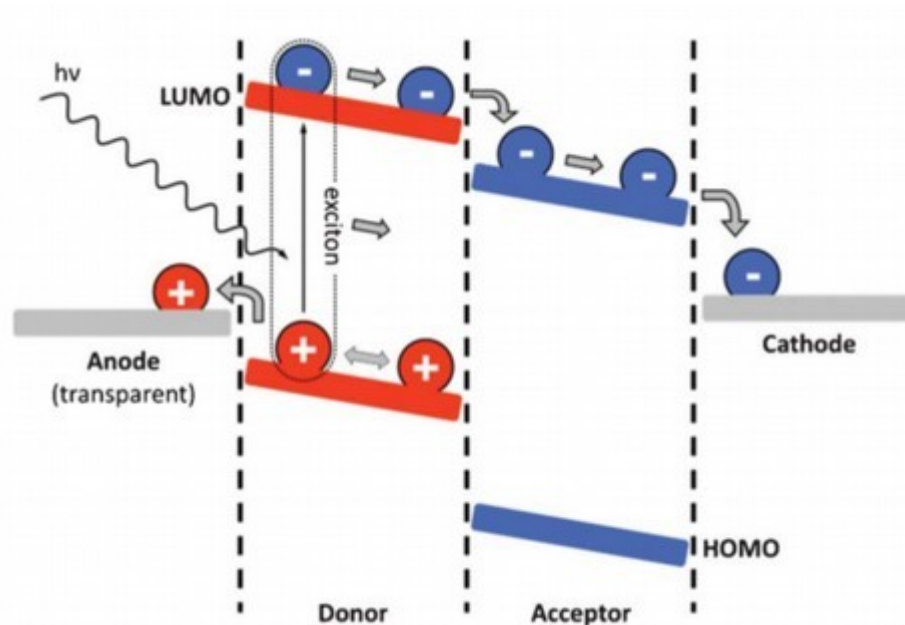
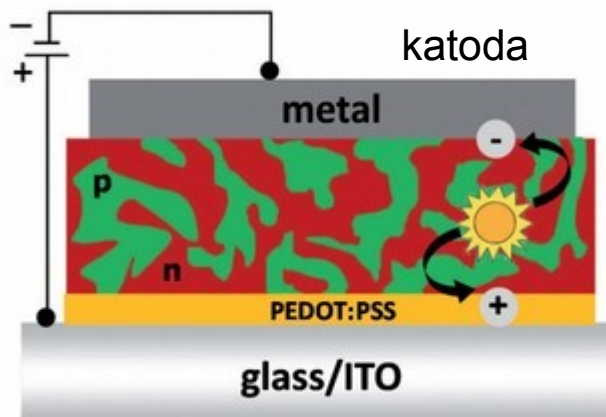


Aplikace – OPV (organické fotovoltaické články)

Organická fotovoltaika



Organický fotovoltaický článek



Energiové schéma

- 1) Sluneční světlo vstupuje přes průhlednou anodu
- 2) Foton generuje exciton – e-h pár
- 3) Separace děr a elektronů na rozhraní p a n polovodiče
- 4) Transport nositelů k příslušným elektrodám
→ napětí na elektrodách

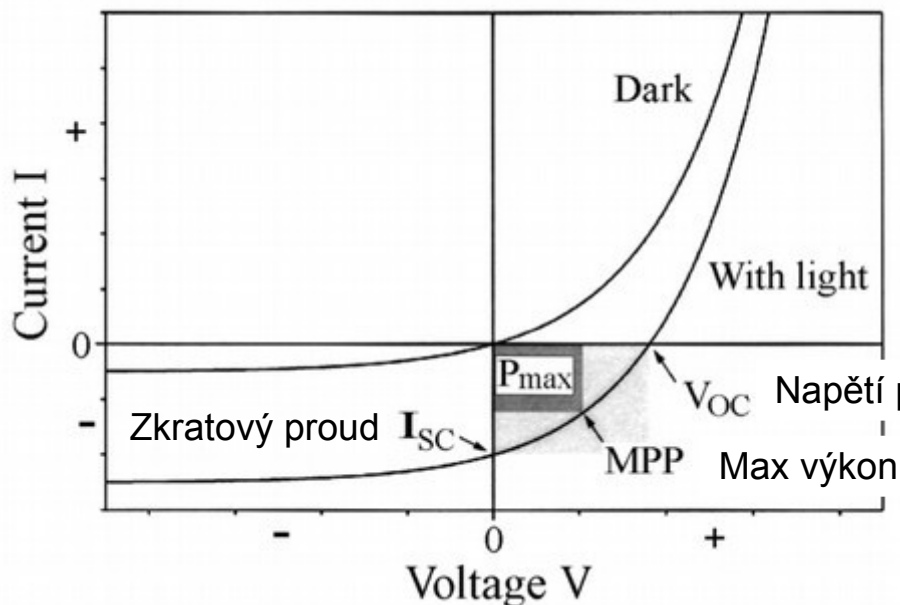
Efektivita OPV

Efektivita = maximální elektrický výkon P_{\max} / příkon světla P_L

$$\eta_p = \frac{P_{\max}}{P_L} = \frac{V_{oc} \cdot j_{sc}}{I_0} \cdot FF$$

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_{MPP} I_{MPP}}{V_{oc} I_{sc}} \quad \text{Filling factor (křemíková technologi 0.75 – 0.85, OPV 0.5 – 0.6)}$$

$j_{sc} = I_{sc}/A$ Hustota proud vztažená na aktivní plochu cely



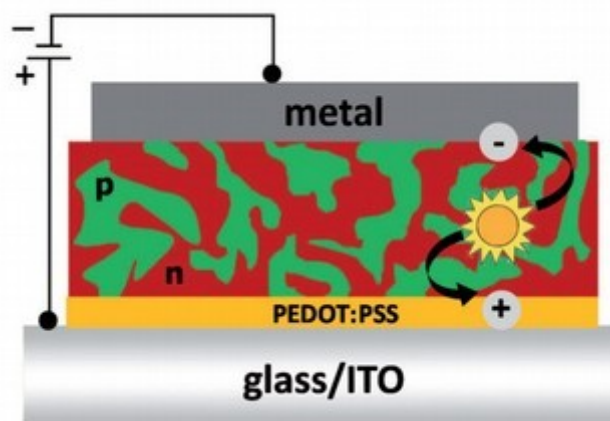
V_{oc} Napětí při otevřeném obvodu

MPP Max výkon

Optimalizace OPV článků

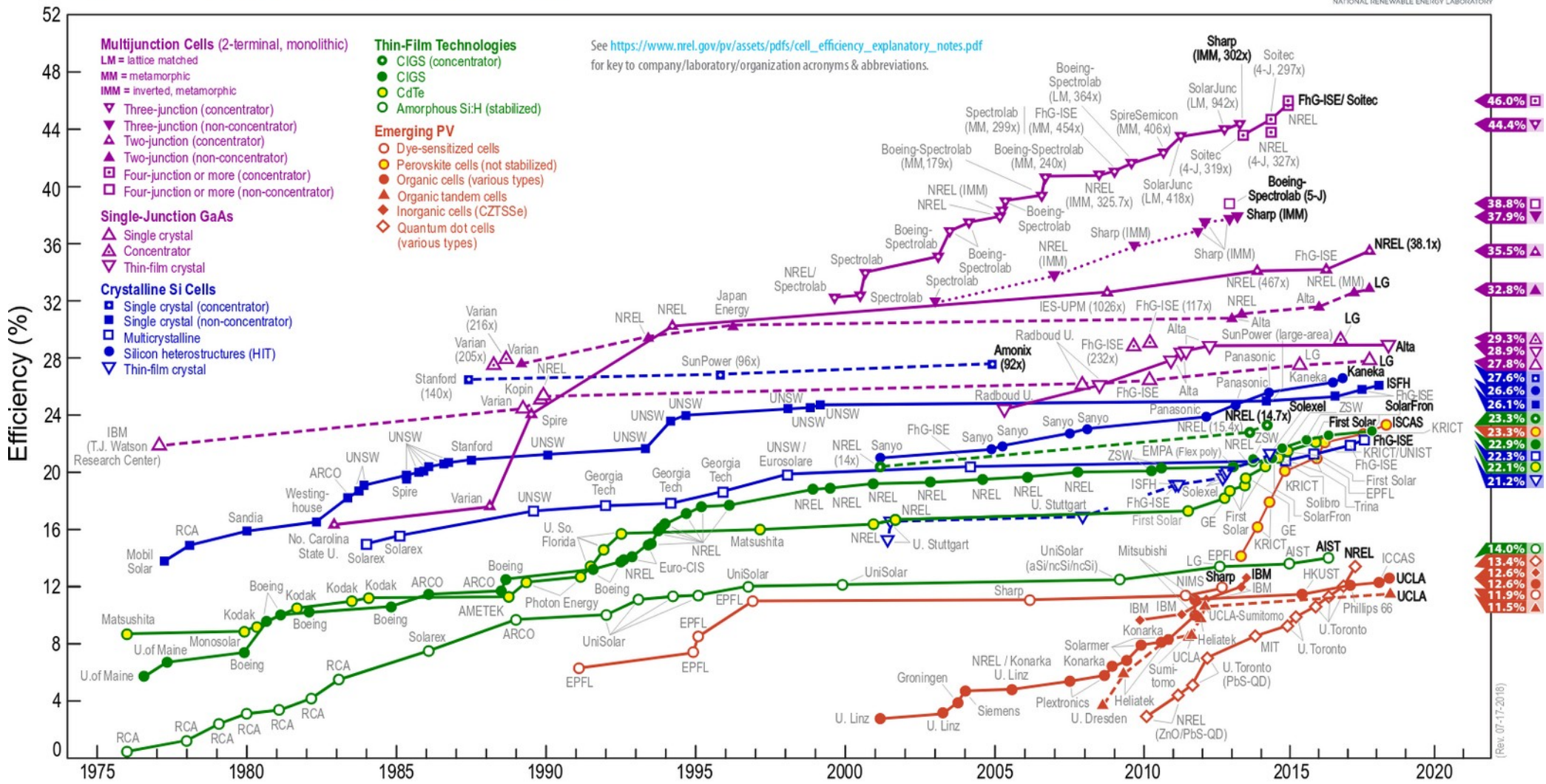
Optmalizace:

- Maximalizace rozhraní p a n typu polovodiče – maximalizace separace náboje
- Maximalizace absorpce v celém spektrálním oboru – volba OP, tandemové cely
- Minimalizace dráhy nositelů náboje, aby nedošlo k zachycení náboje
→ ztenčování vrstev – to jde, ale proti maximalizaci absorpce která vyžaduje tlusté vrstvy → kompromis



Účinnost solárních článků

Best Research-Cell Efficiencies



Komerční anorganické cely (polykrystalický Si) 14–19%

Src.: nrel.org

Literatura

Organic Molecular Solids, M. Schwoerer, H. C. Wolf, 2005 WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

<https://www.oled-info.com/>

www.howstuffworks.com

Metody růstu

Metody nanášení tenkých vrstev funkčních molekul

Z kapalné fáze (roztoku)

Spin-coating
(lab)

Metoda
Langmuira-Blodgettové
(lab)

Tiskové techniky
(průmysl)

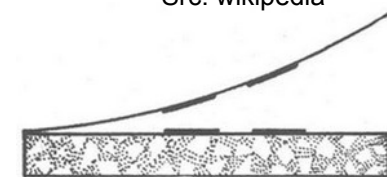
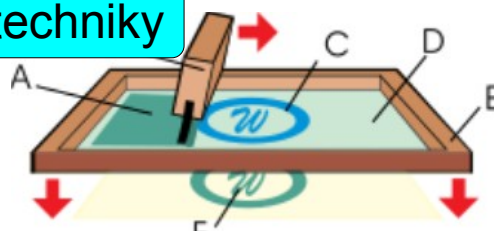
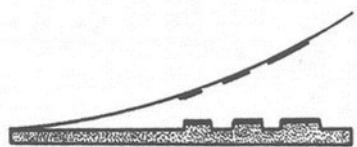
Roll to roll (R2R) techniky

Depozice sublimací (ve vakuu)

Hot-wall epitaxe
(lab)

Depozice
molekulárním
svazkem v UHV
(lab)

Tisk
inkoustovou tiskárnou



Src: wikipedia

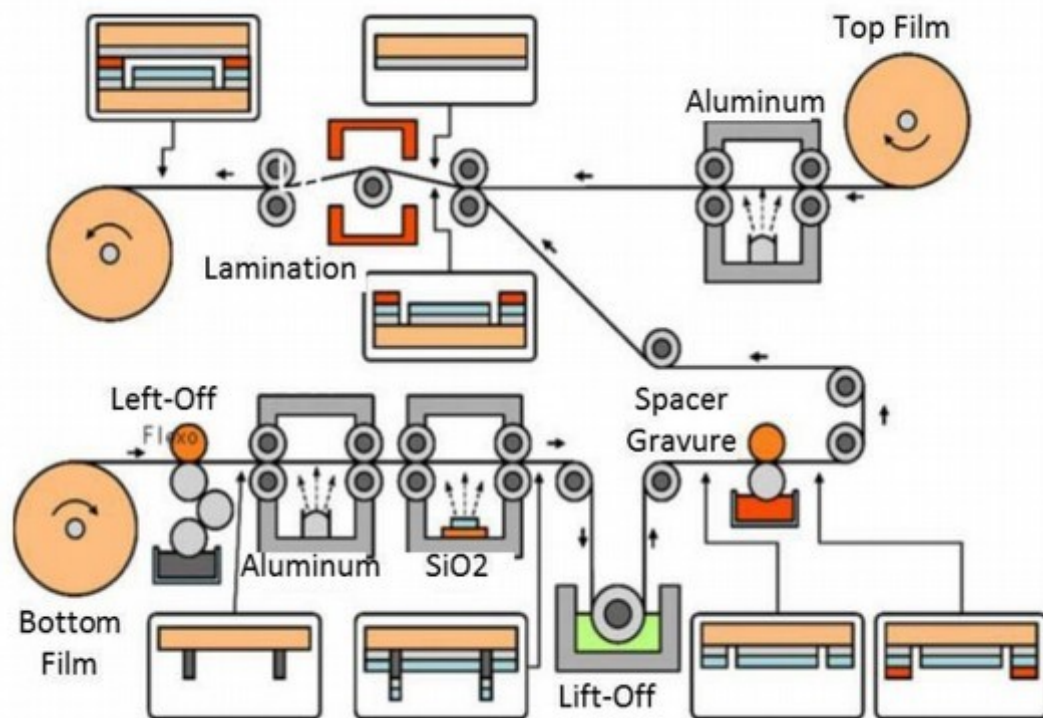
Flexotisk
(tisk z výšky)

Sítotisk
(screen printing)

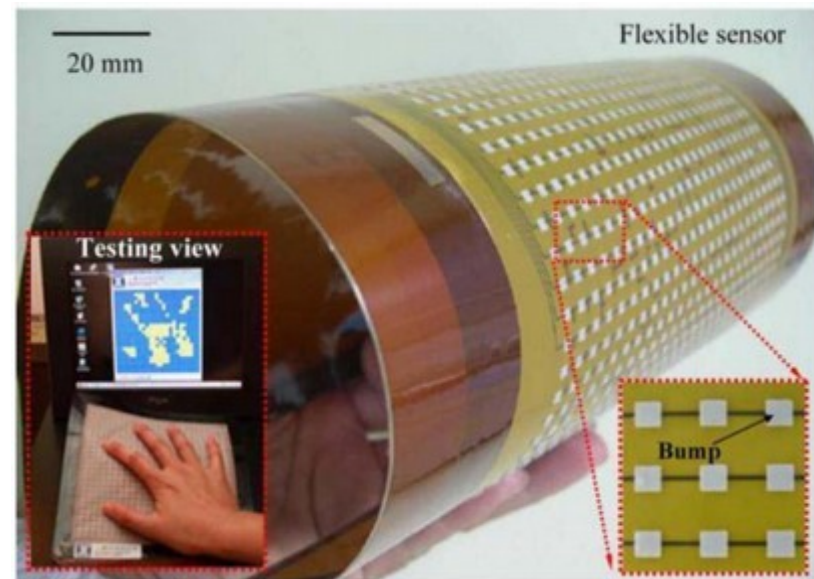
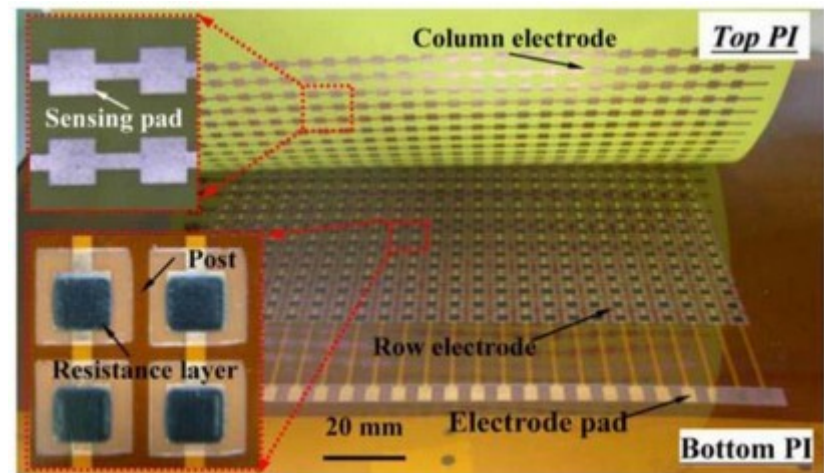
Tisk z „rytiny“
(tisk z hloubky)

Offsetový tisk
(tisk z plochy)

Roll to roll technika



Typický R2R systém s různými depozičními technikami a fázemi vývoje struktury



Src: IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 15, NO. 6, JUNE 2015

Pole tlakových senzorů vytvořené sítotiskem

„Inkoustová“ tiskárna

Tisk inkoustovou tiskárnou (inkjet printing)

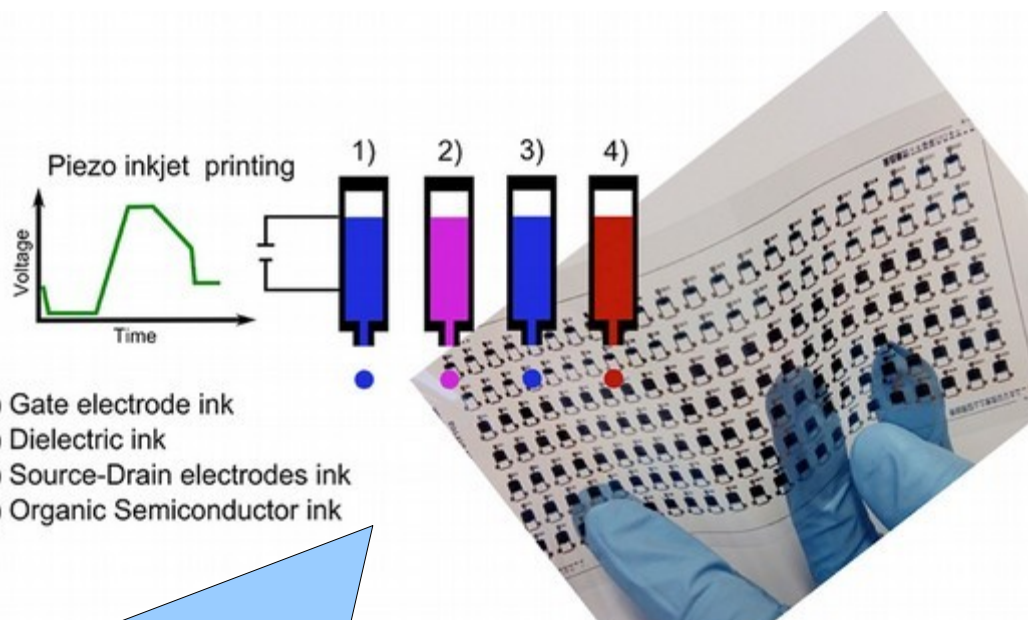
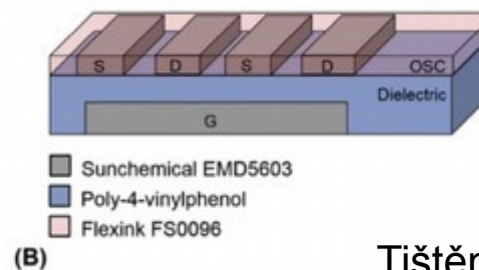
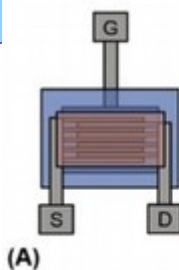
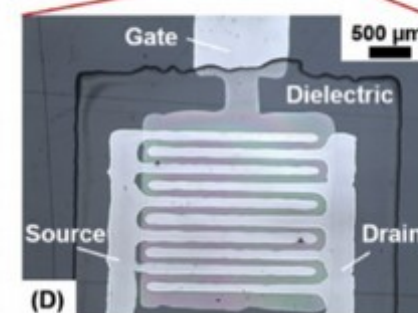
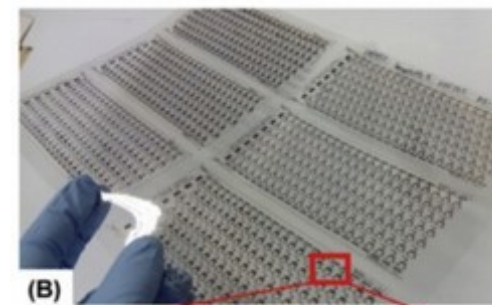
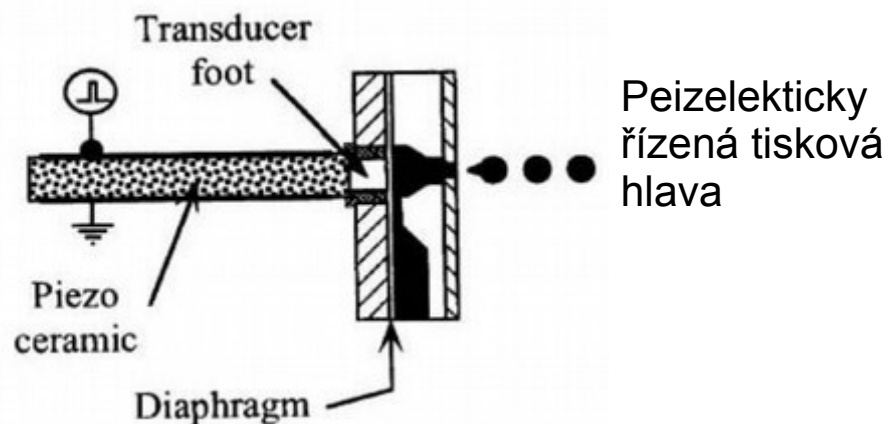


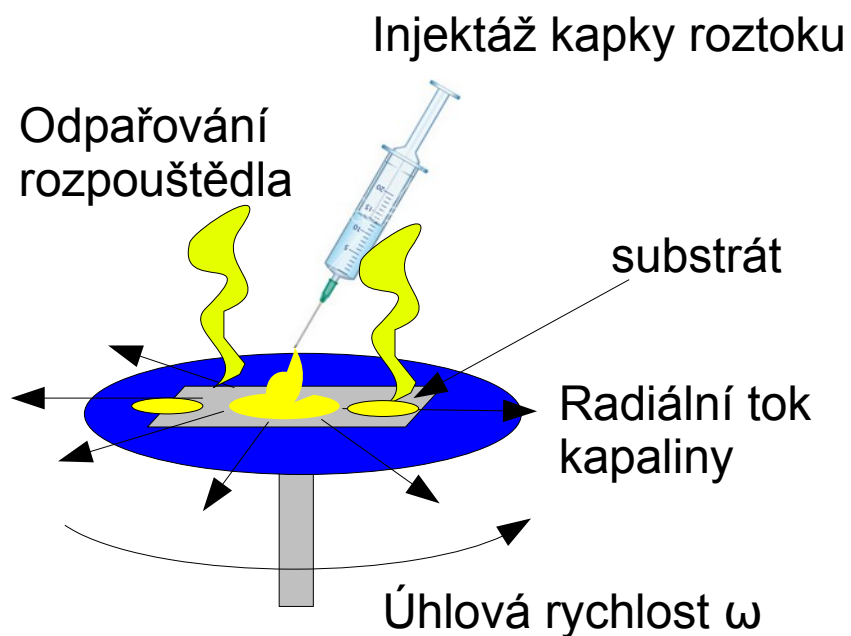
Schéma: tiskové hlavy naplněné materiály elektrody hradla, dielektrika, kolektoru-emitoru a organického polovodiče



Tištěné org. unipol. tranzistory

Src: Organic Electronics 30 (2016) 237

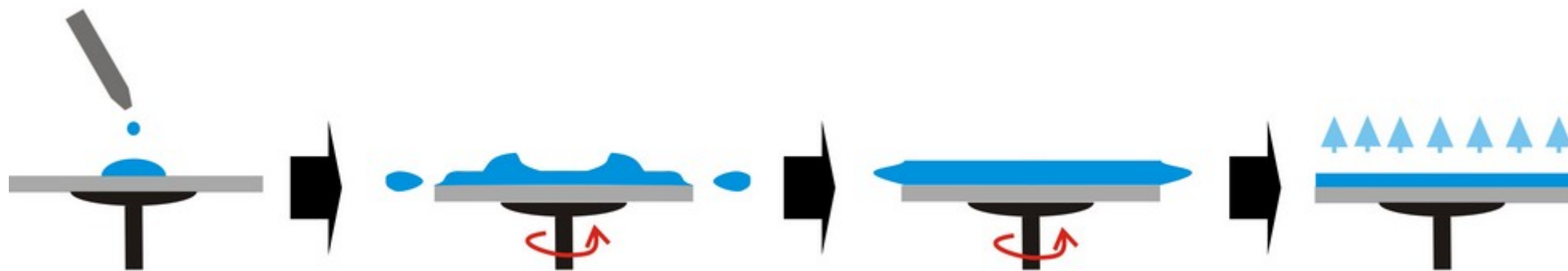
Spin-coating



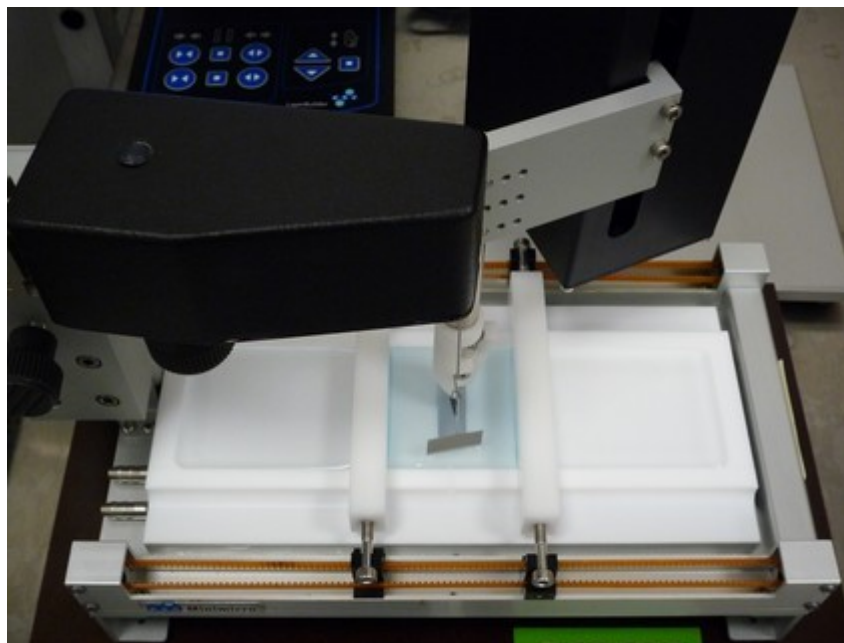
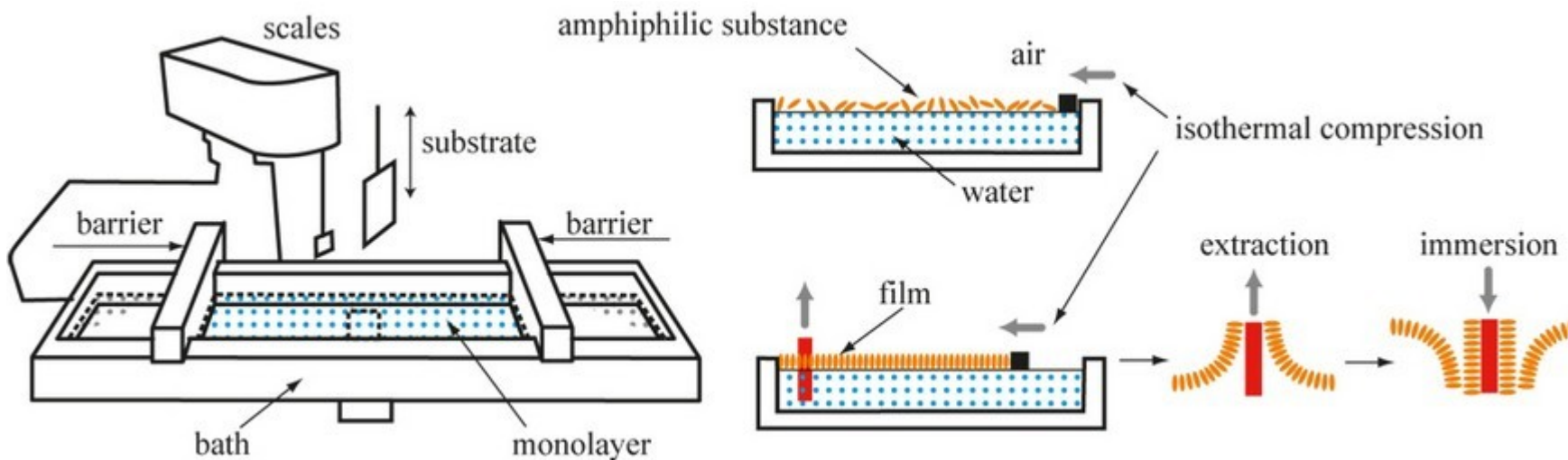
- Molekuly rozpuštěny v rozpouštědle
- roztok nanesen na rotující substrát
- tenká vrstva molekul je vytvořena po odpaření substrátu

Tloušťka a kvalita substrátu určena :

- rozpouštědle (teplotou varu, saturační koncentrací)
- rychlostí rotace
- viskozitou roztoku

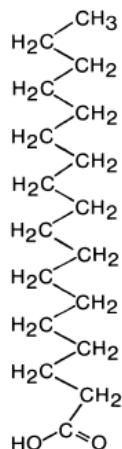
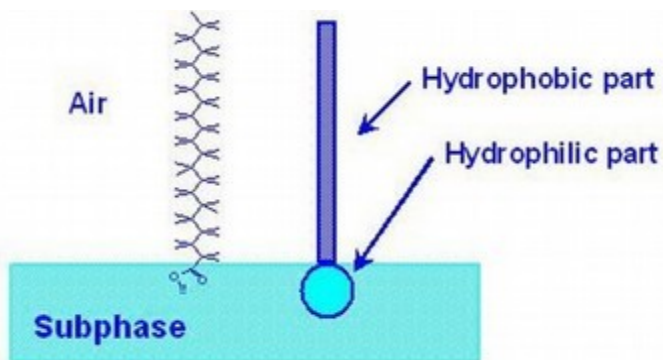


Metoda Langmuira-Blodgettové

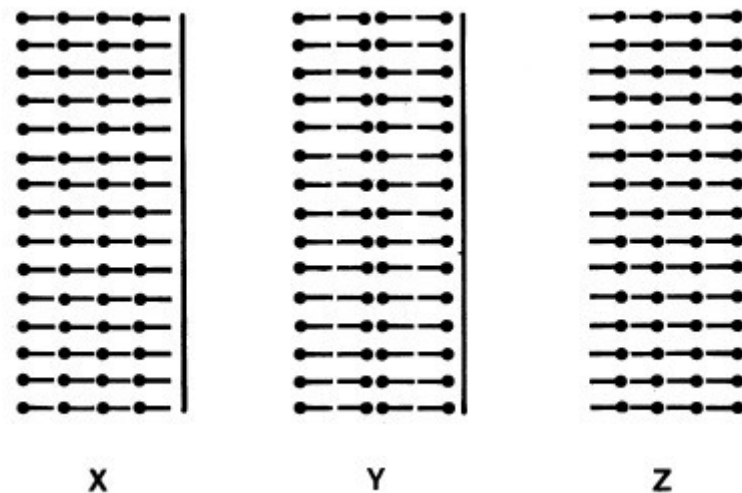
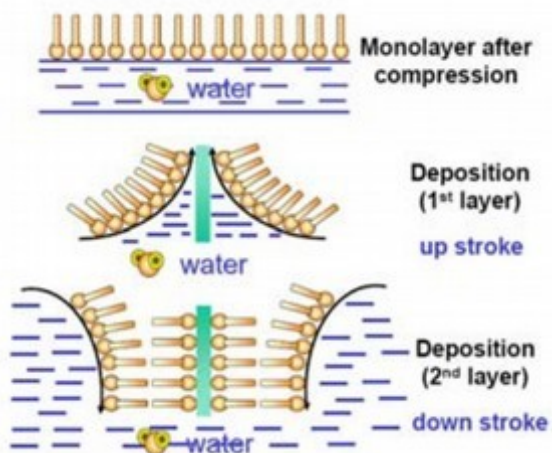


- 1) Amfifilní **molekuly rozpuštěny** v rozpouštědle (typicky chloroform)
- 2) **Roztok rozprostřen na vodní hladině** v Langmuirově vaničce
- 3) Odpaření rozpouštědla → **monovrstva molekul**
- 3) **Kompresce bariér** → dosažení požadovaného **povrchového napětí Π**
- 4) **Substrát** (např. Si, křemenné sklo) visící na zanořovacím držáku je (opakovaně) zanořován a vynořován do/z vody → **formování LB mono/multivrstvy**

Metoda Langmuira-Blodgettové



Metoda je vhodná především pro amfifilní molekuly (např. mastné kyseliny, fosfolipidy)



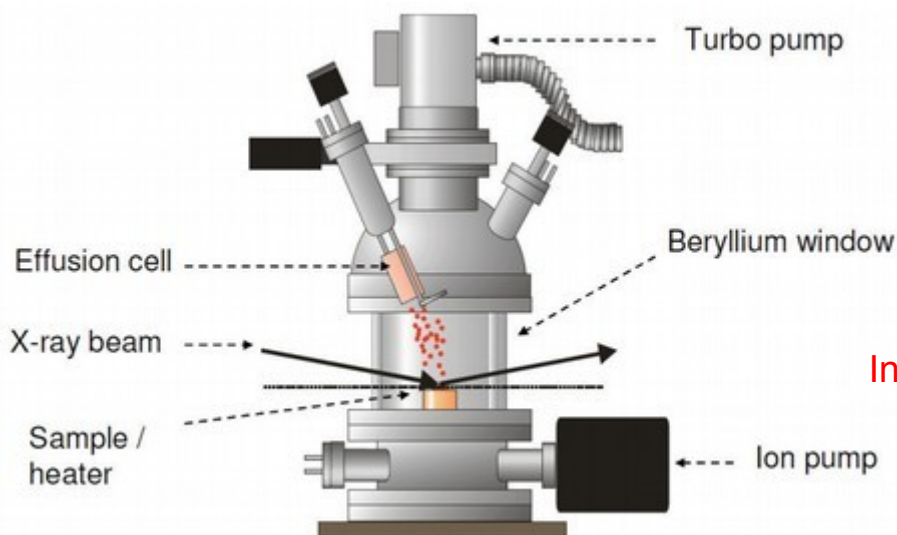
Dobrá kontrola tloušťky vrstvy –
na úrovni monovrstev

Typy depozice

Depozice molekulárním svazkem

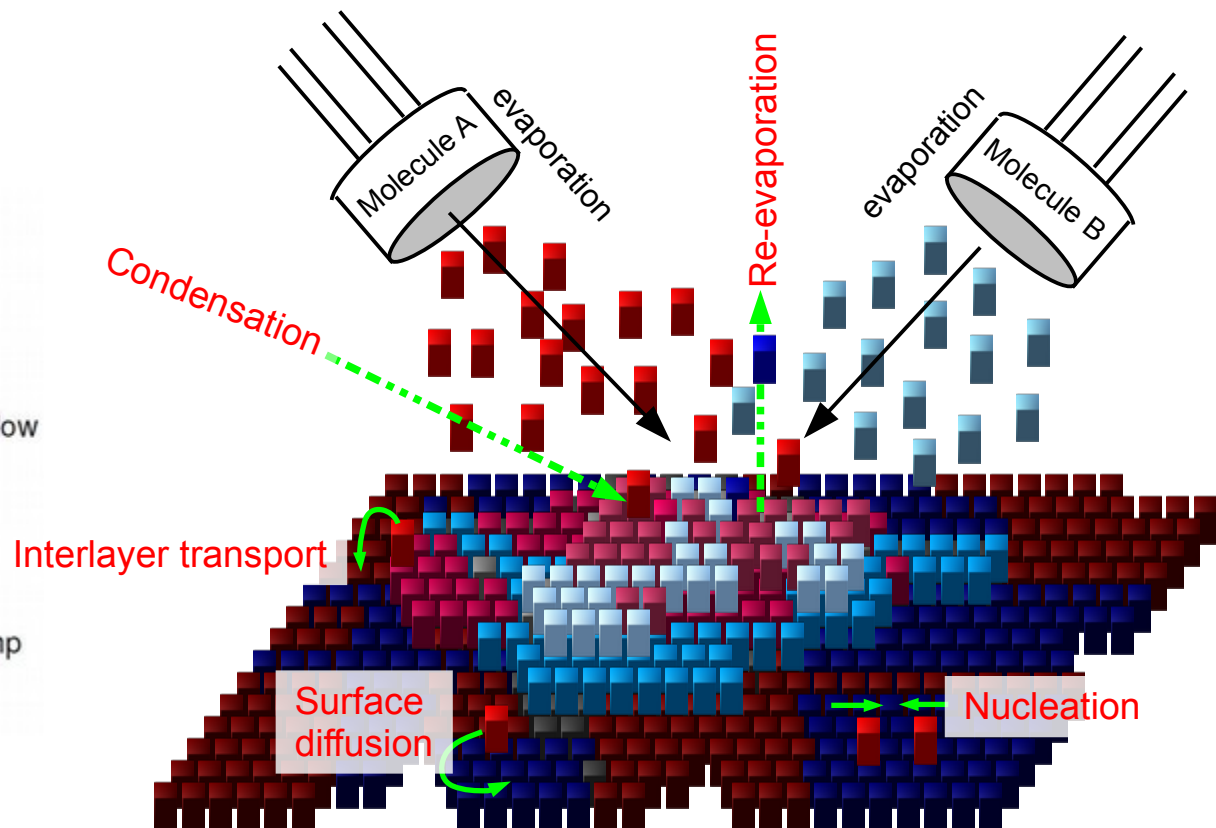
Koevaporace - OMBD

Přenosná komora pro OMBD



K.A. Ritley *et al*, Rev. Sci. Instr. **72**, 1453 (2001)
S.R. Forrest, Chem. Rev. **97**, 1793 (1997)

- Sublimace molekul z Knudsenových cel v UHV
- Molekuly adsorbují na substrát a tvoří tenkou vrstvu
- Možnost míšení molekul koevaporací

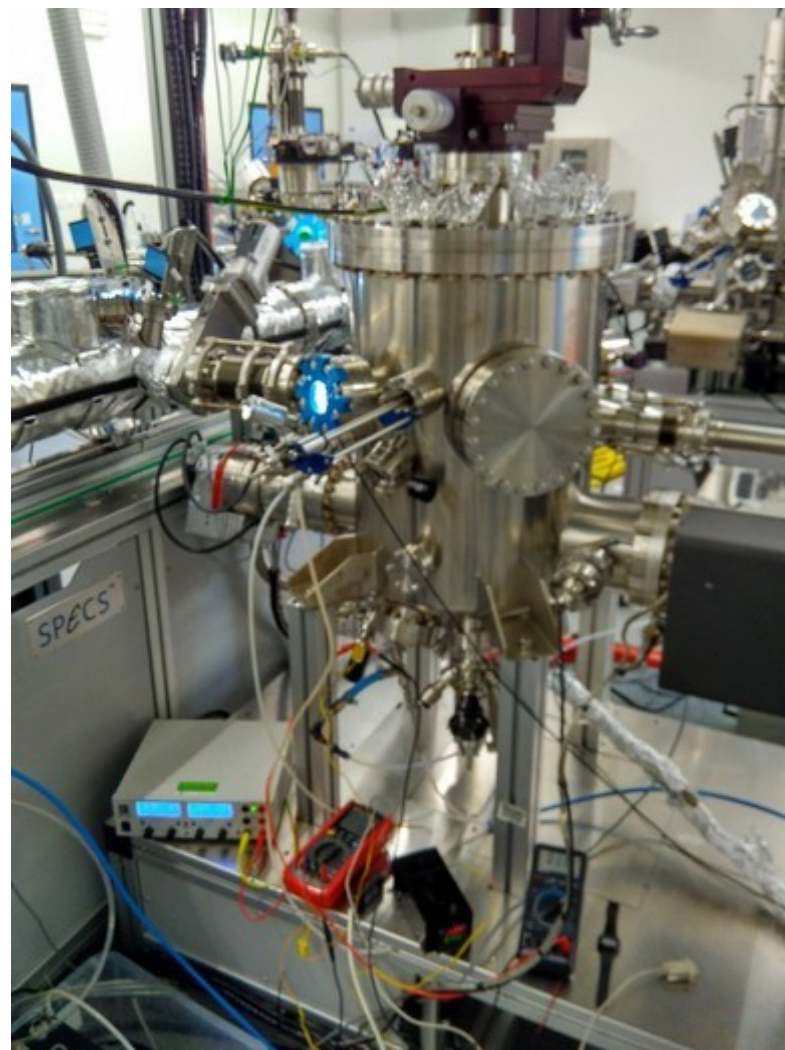


Knudsova cela

Depozice molekulárním svazkem



Knudsnova cela



Depoziční komora v CF
CEITEC Nano

Charakterizace tenkých vrstev funkčních molekul

Metody charakterizace

Strukturní charakterizace:

- Rtg rozptyl (XRR, XRD, SAXS)
- Neutronová difrakce
- Elektronová mikroskopie – vyžaduje řezání vzorků, poškození elektronovým svazkem
- Elektronová difrakce – dtto

Charakterizace morfologie a povrchových struktur :

- Tunelovací mikroskopie (STM) – povrchy – vyžaduje vodivé substráty
- Mikroskopie atomových sil (AFM)
- Mikroskopie elektronů s malou energií – vyžaduje vodivé substráty
- Difrakce elektronů s malou energií – vyžaduje vodivé substráty

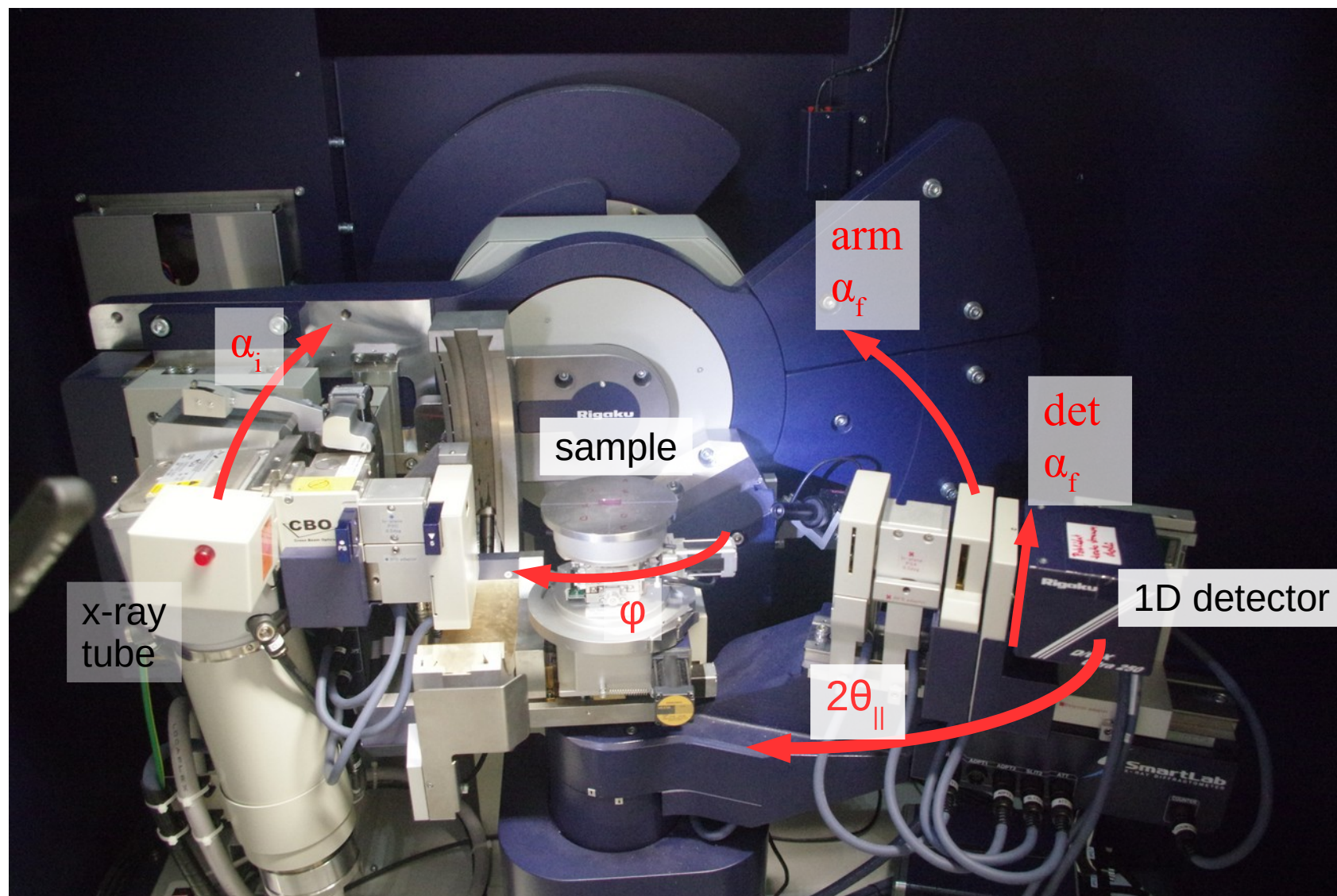
Optická charakterizace:

- Elipsometrie
- Fotoluminiscence
- Absorpční spektroskopie
- Magnetický cirkulární dichroismus

Elektronické vlastnosti:

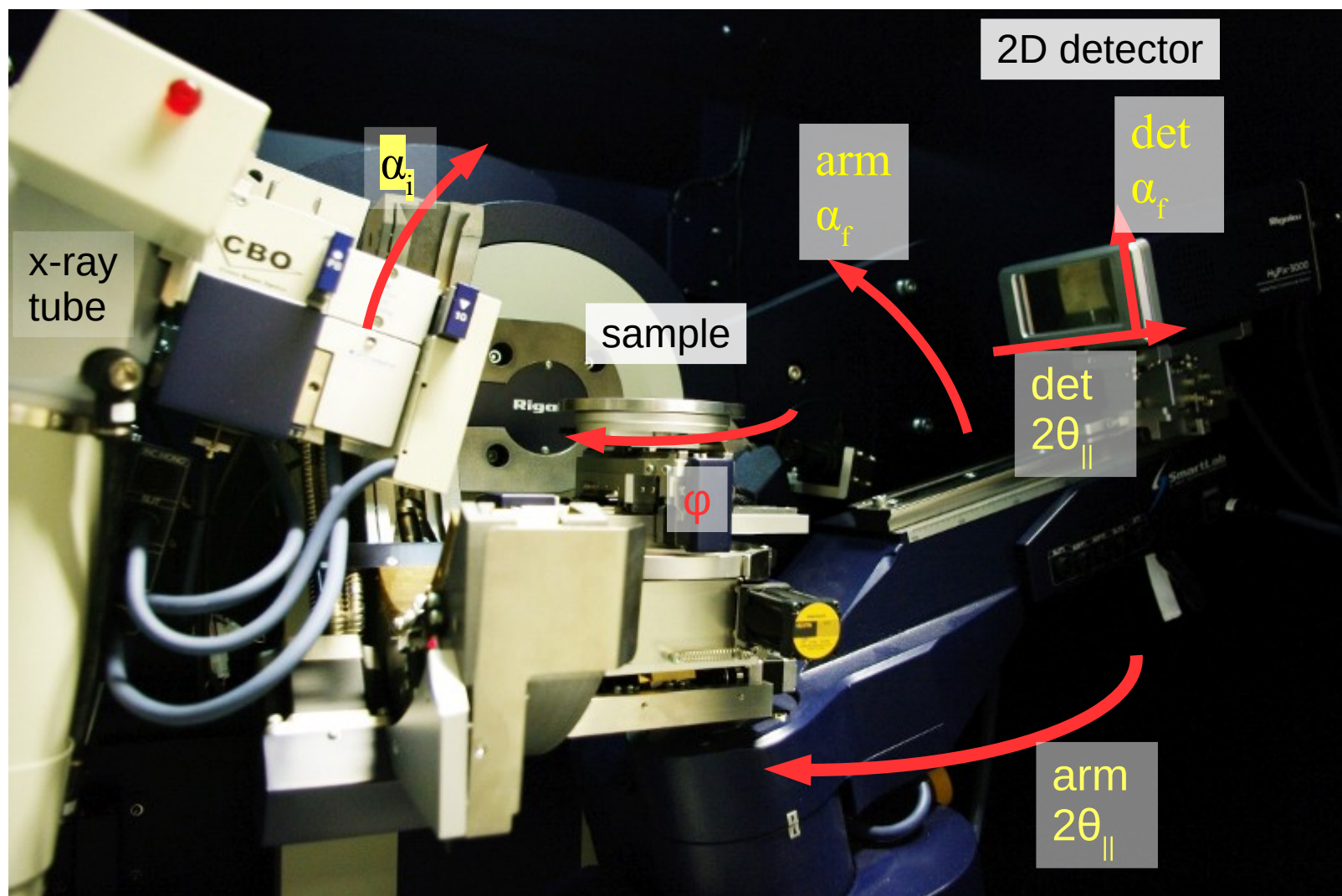
- Měření I-V charakteristik
- Hallova sonda

RTG difraktometr @ MU, 1D detektor



Rigaku Smartlab 3, Soller slits + 1D (D/teX) detector (Masaryk University, Brno, CR)

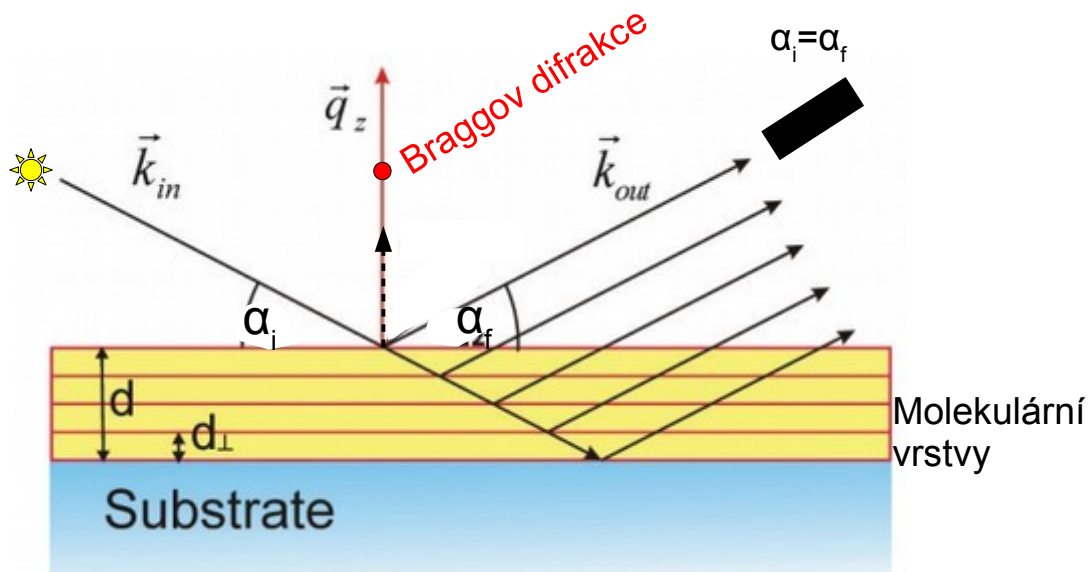
RTG difraktometr, 2D detector



Rigaku Smartlab 3, pin-hole + collimator + HyPix-3000 detector (Masaryk University, Brno, CR)

Rentgenová reflektivita

Rtg reflektivita (XRR)



Rozptylový vektor $q \perp$ na povrch vzorku

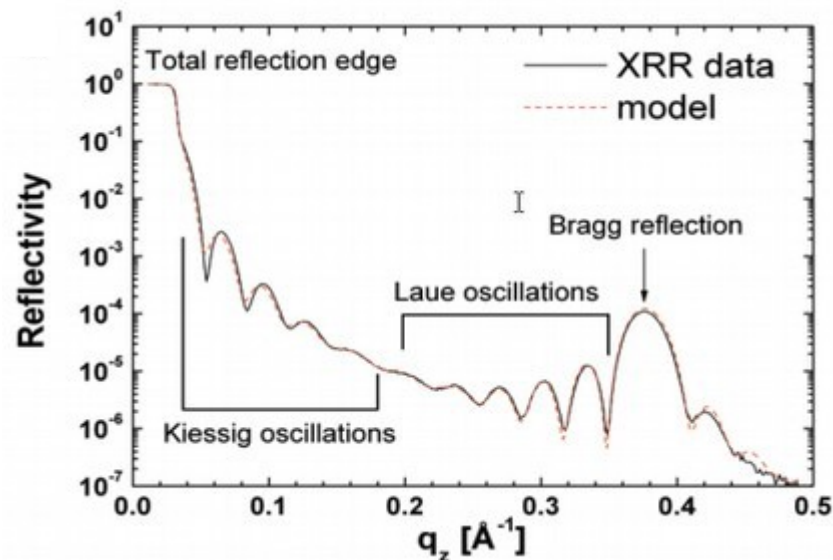
Informace:

Mezirovinné vzdálenosti \perp na povrch vzorku

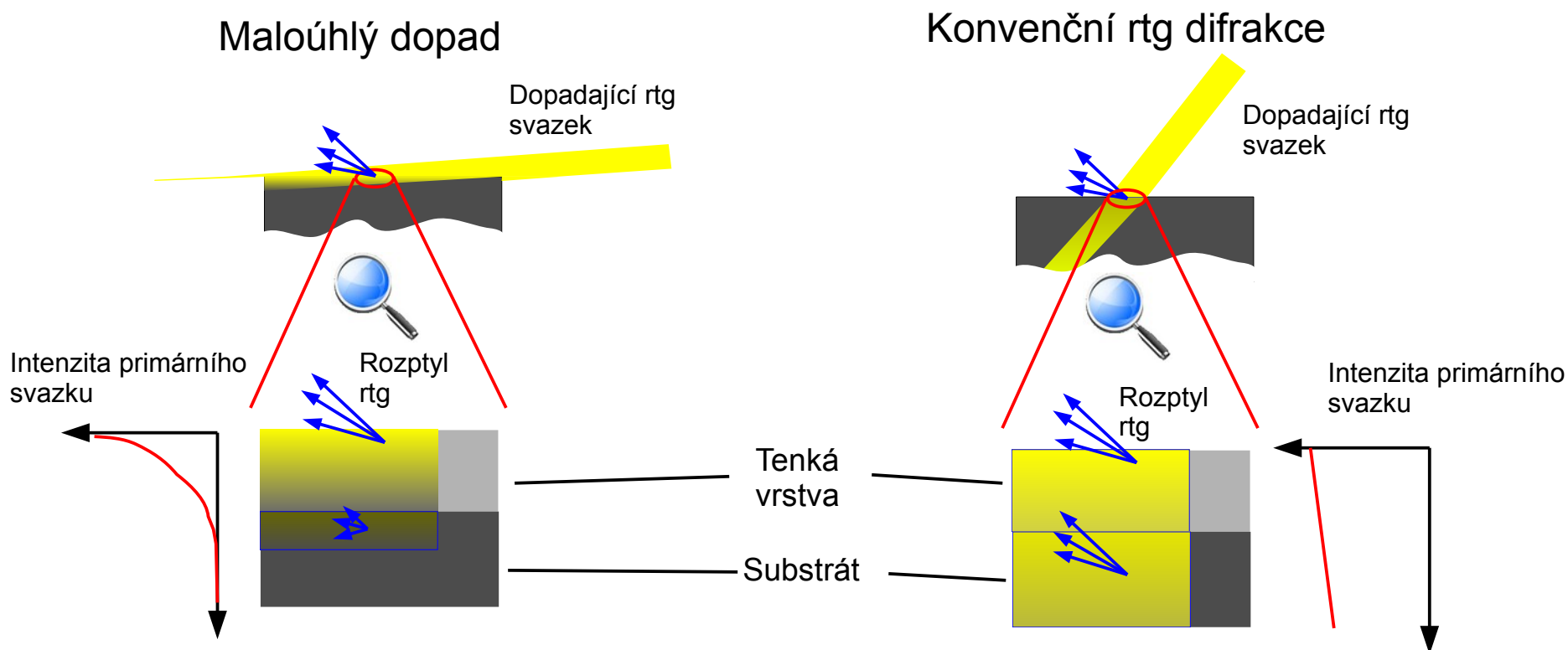
Preferenční krystalografická orientace

Tloušťky vrstev

Povrchová a mezivrstevná drsnost

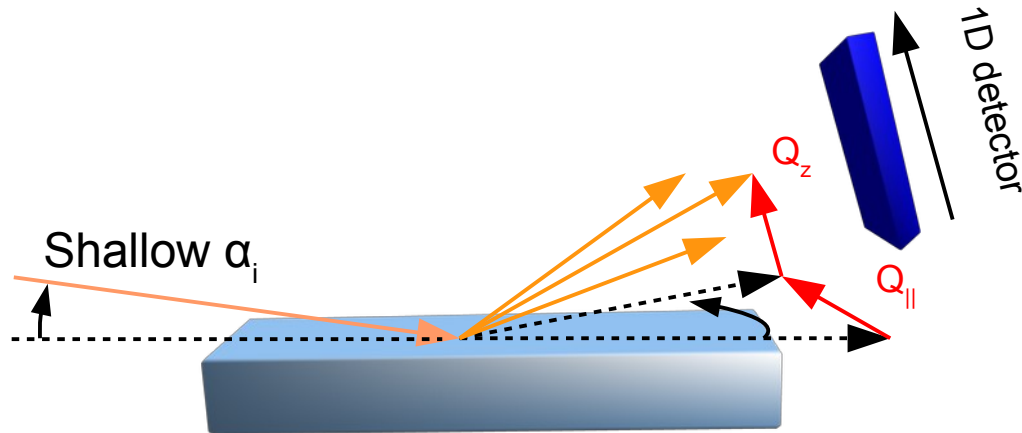


Rozptyl při malém úhlu dopadu



- Maximalizace dráhy rtg svazku v tenké vrstvě
- Minimalizace nežádoucího rozptylu
- => surface sensitive diffraction

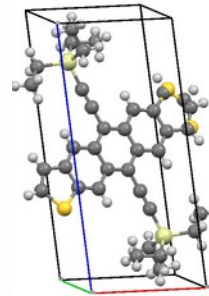
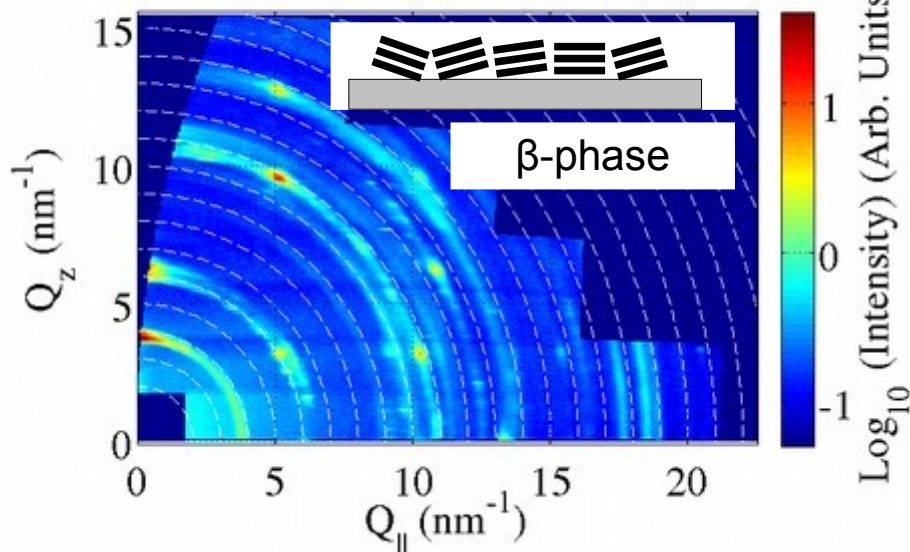
Mapování reciprokého prostoru v režimu malého dopadu



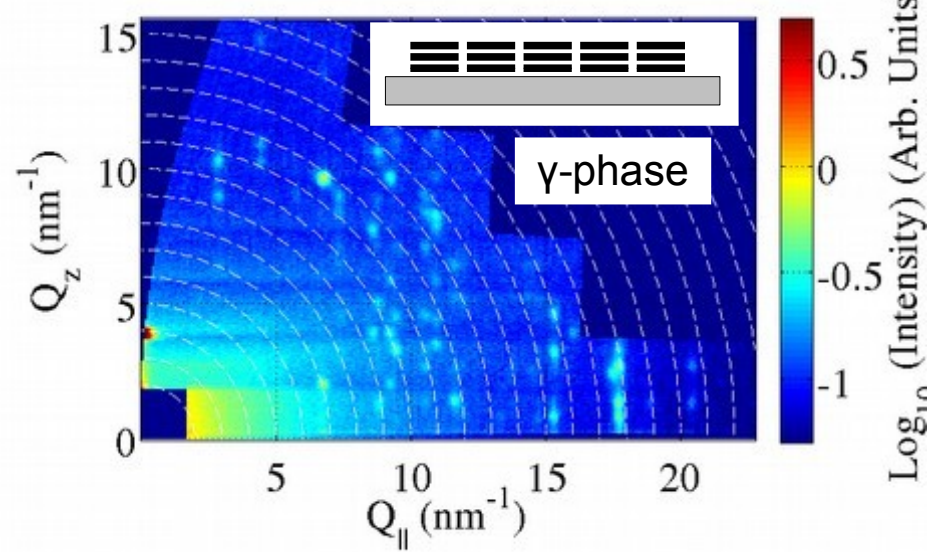
- GIXRD geometrie
- Použití 1D nebo 2D detektorů
- **Informace o textuře krystalů, tj. Preferenční orientaci a míře rozorientace zrn**

Příklad tenké vrstvy TES-ADT

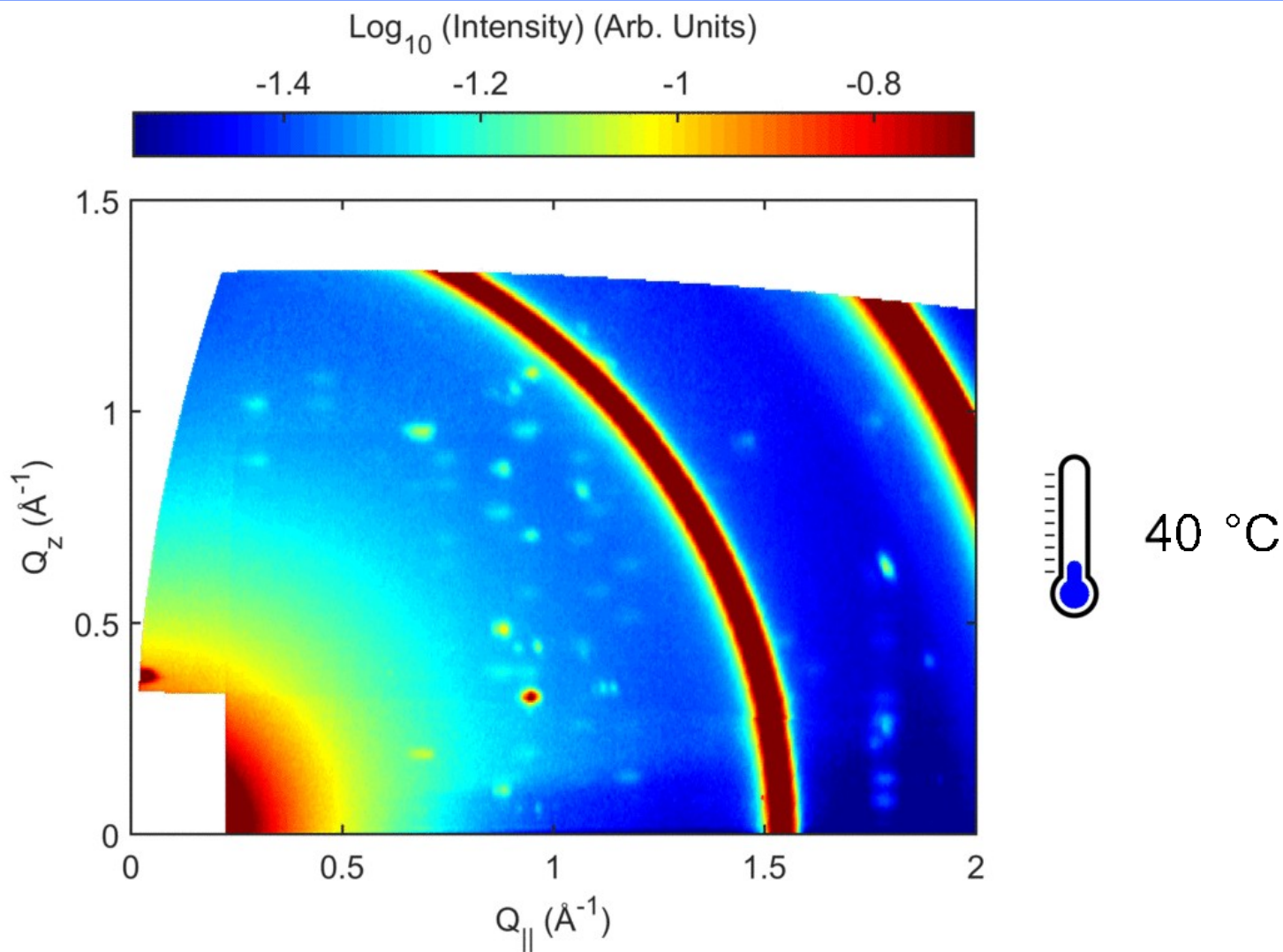
Vysoká mozaicita



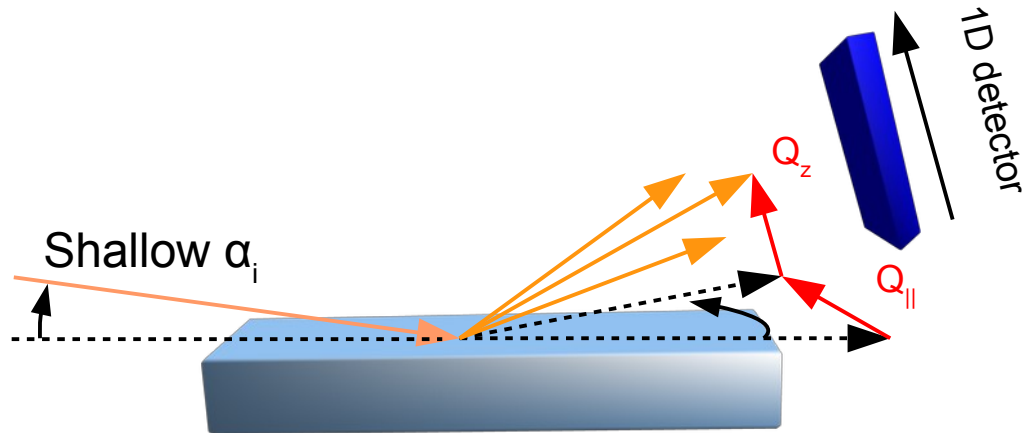
Silně texturovaný vzorek



Pozorování fázových změn v reálném čase v průběhu žíhání



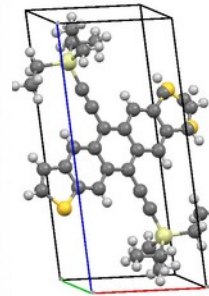
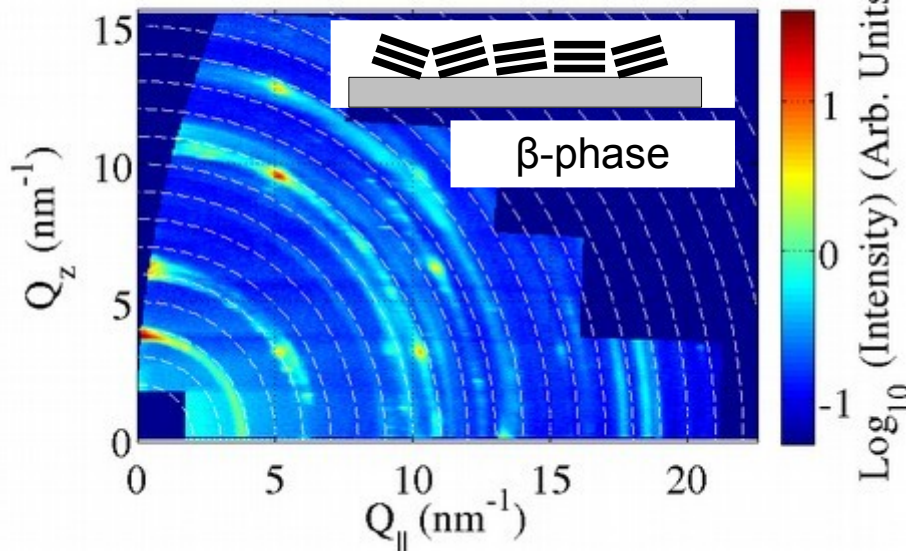
Mapování reciprokého prostoru v režimu malého dopadu



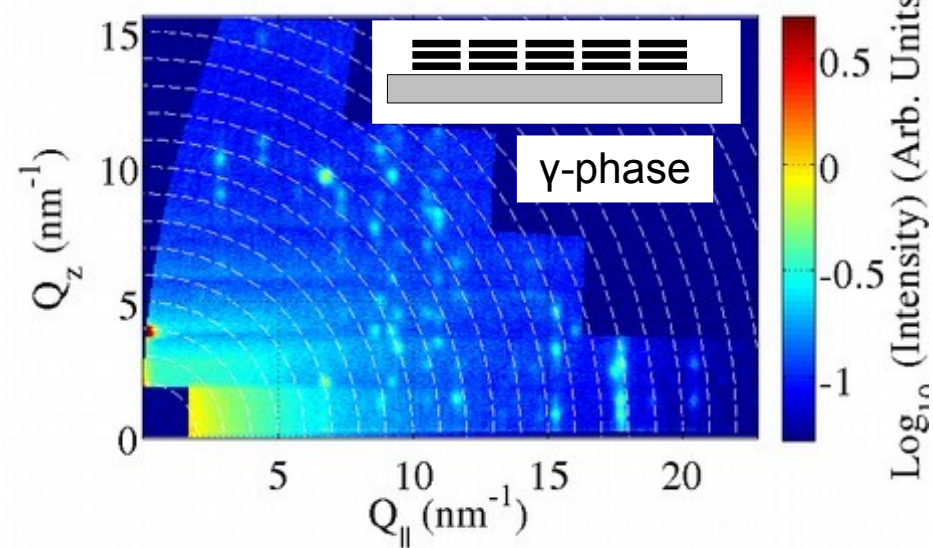
- GIXRD geometrie
- Použití 1D nebo 2D detektorů
- **Informace o textuře krystalů, tj. Preferenční orientaci a míře rozorientace zrn**

Příklad tenké vrstvy TES-ADT

Vysoká mozaicita

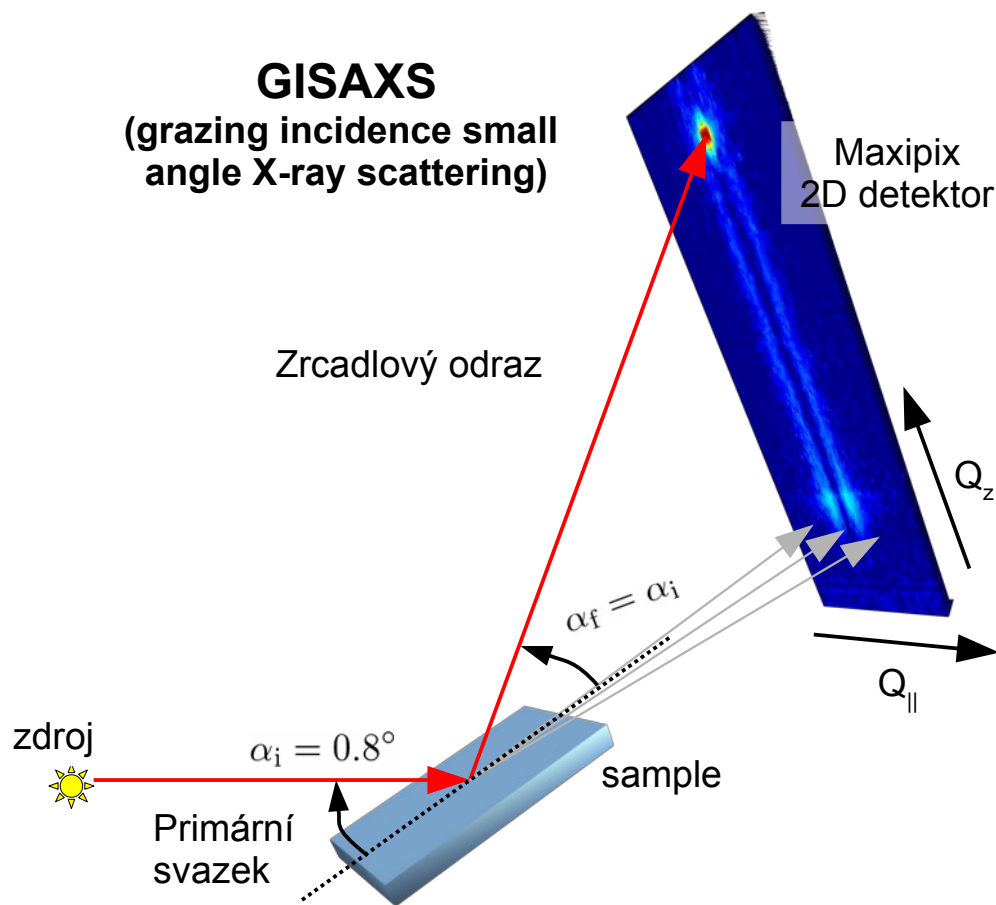


Silně texturovaný vzorek

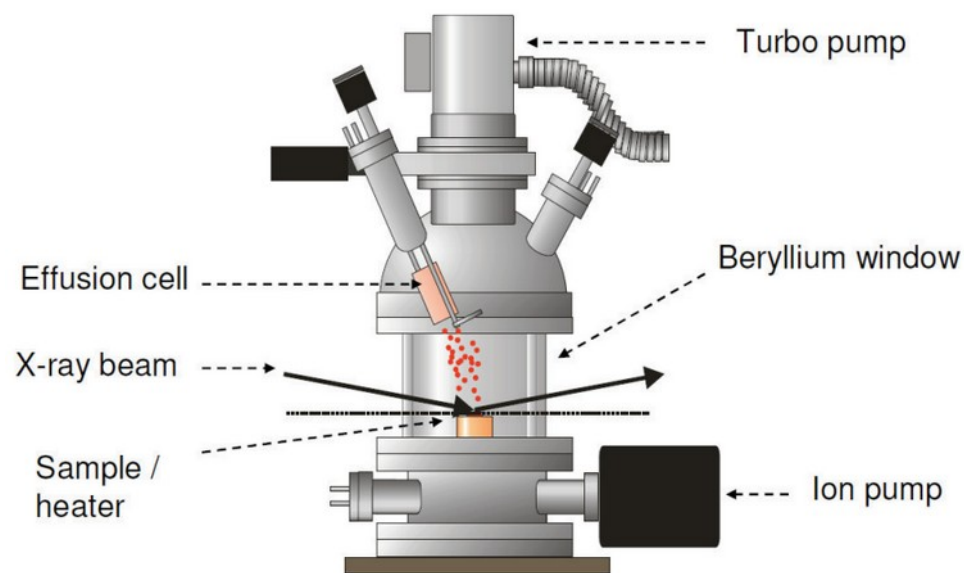


Maloúhlový rozptyl při malém úhlu dopadu

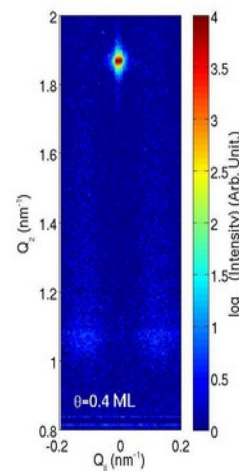
GISAXS
(grazing incidence small angle X-ray scattering)



Měření na synchrotronu
v ID10B laboratoři (beam-line) na
ESRF, Grenoble, France



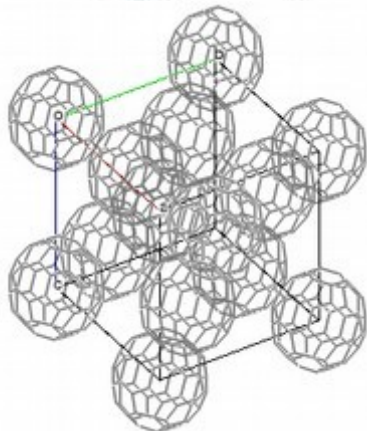
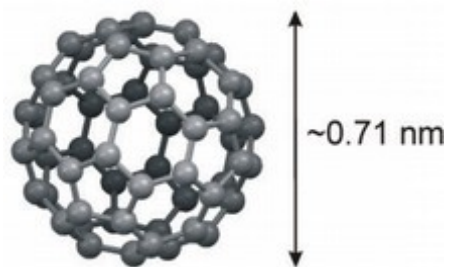
K. A. Ritley *et al*, Rev. Sci. Instr. **72**, 1453 (2001)



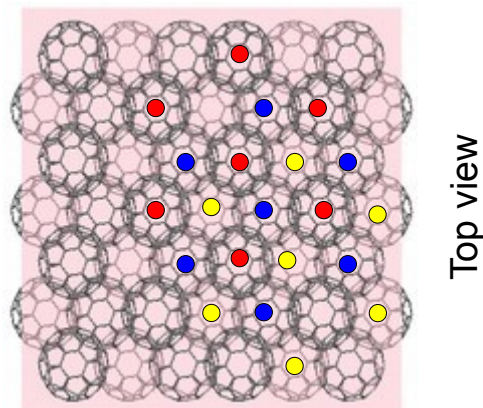
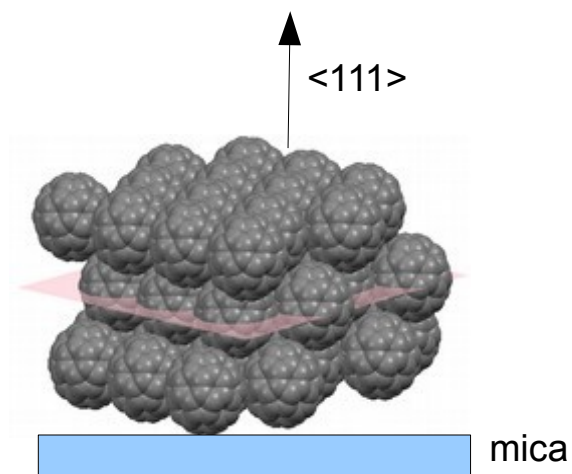
Výstupní informace - vazební
energie mezi molekulami

Růst C60 na slídě

Buckminsterfullerene, C60



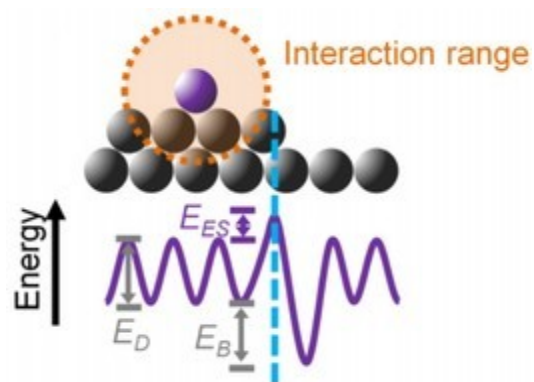
FCC phase of C60
4 molecules/ unit cell
 $a=b=c=1.4156$ nm
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



Ref.: NATURE COMMUNICATIONS | 5:5388

Kombinace dat s kinetickými Monte Carlo simulacemi

$$r_{i,j} = \frac{2k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_D + n_i E_B + s_{i,j} E_{ES}}{k_B T}\right)$$



Fitting parameters of the KMC simulations:

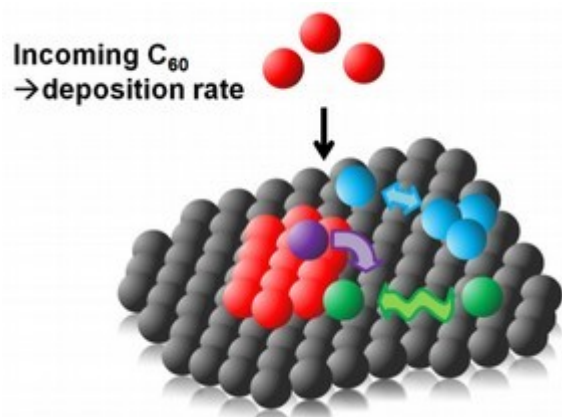
E_B – binding energy between the lateral nearest-neighbours

n_i – number of **lateral** nearest neighbour molecules of the molecule at the site i

E_D – diffusion barrier (free diffusion) – due to the underlying molecular layer

E_{ES} – Ehrlich-Schwoebel barrier – additional energy necessary to overcome a step (downward or upward), i.e. passing an area with low number of nearest-neighbours

s_{ij} – 0/1 (if there is any)/(there is one) molecular step between sites i and j

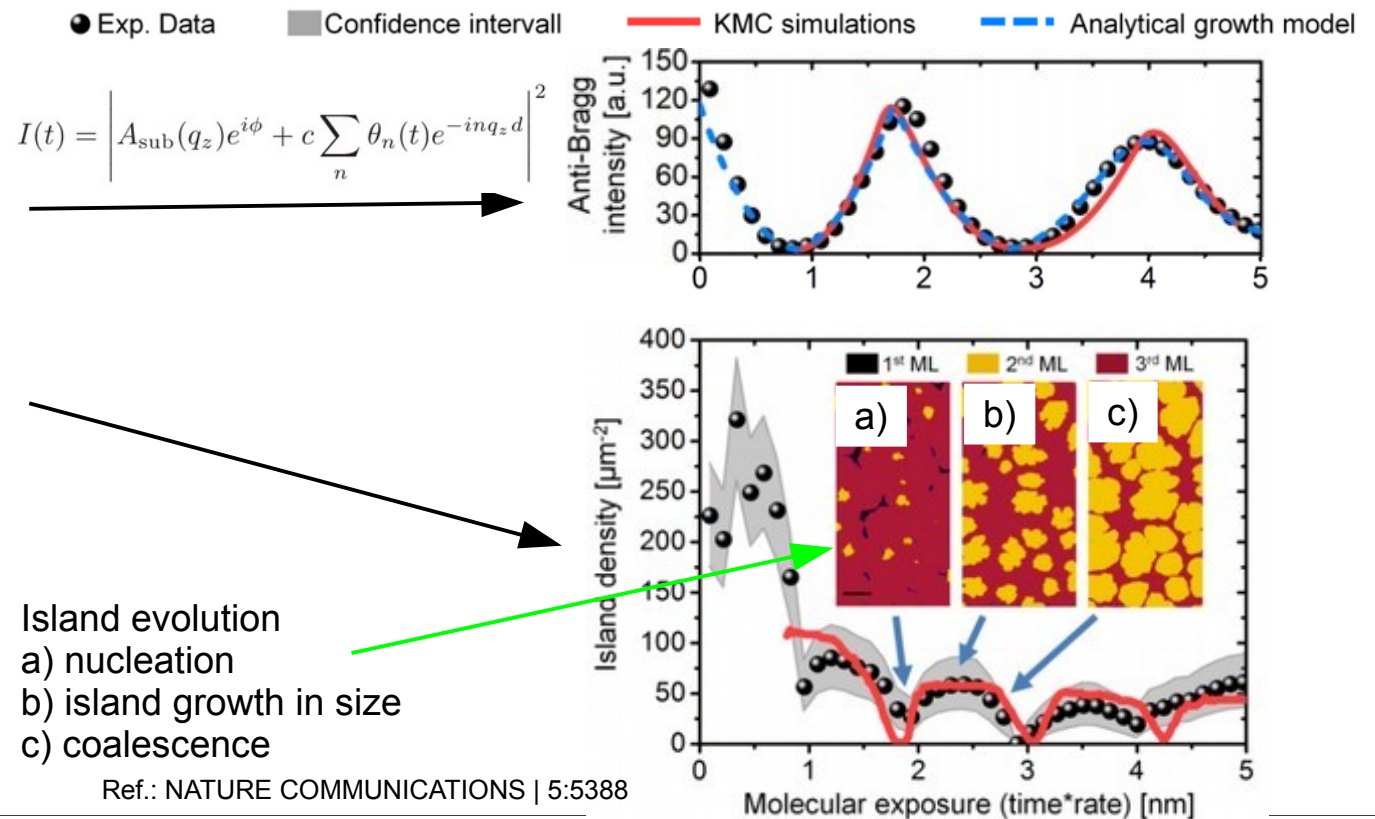


Interaction parameters entering the KMC simulations

Ref.: NATURE COMMUNICATIONS | 5:5388

Kombinace dat s kinetickými Monte Carlo simulacemi

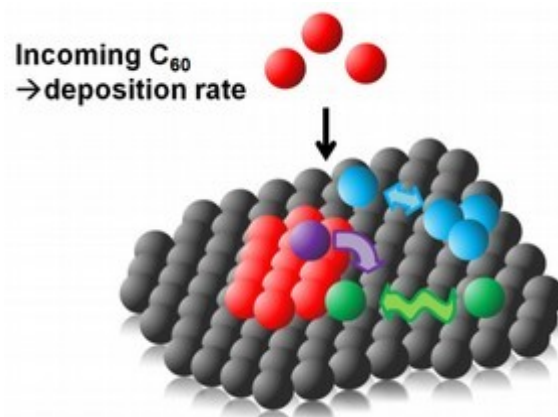
1. Repeat
2. Set E_D , E_{ES} , and E_B
2. **KMC simulation**
3. from **layers coverage** evolution calculate evolution of the **anti-Bragg oscillations** (using kinematical approximation for X-ray scattering) – **compare to experiment**
4. calculate **island density evolution** – **compare to experiment** (σ known from GISAXS)
5. **until** (satisfied OR researcher mental break-down)



MOVIE

KMC simulation

Kombinace dat s kinetickými Monte Carlo simulacemi

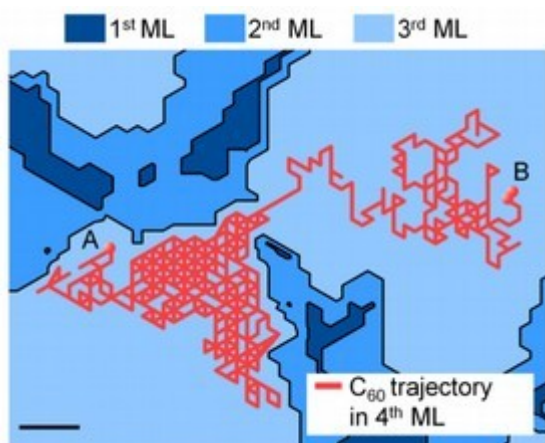


Energy barriers:

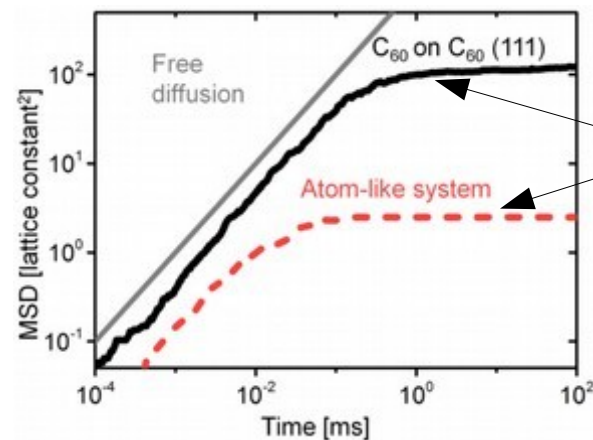
$$E_B = (130 \pm 20) \text{ meV}$$

$$E_D = (540 \pm 40) \text{ meV}$$

$$E_{ES} = (110 \pm 20) \text{ meV}$$



Tracking molecular path



Molecule mean square displacement as function of time

Ref.: NATURE COMMUNICATIONS | 5:5388