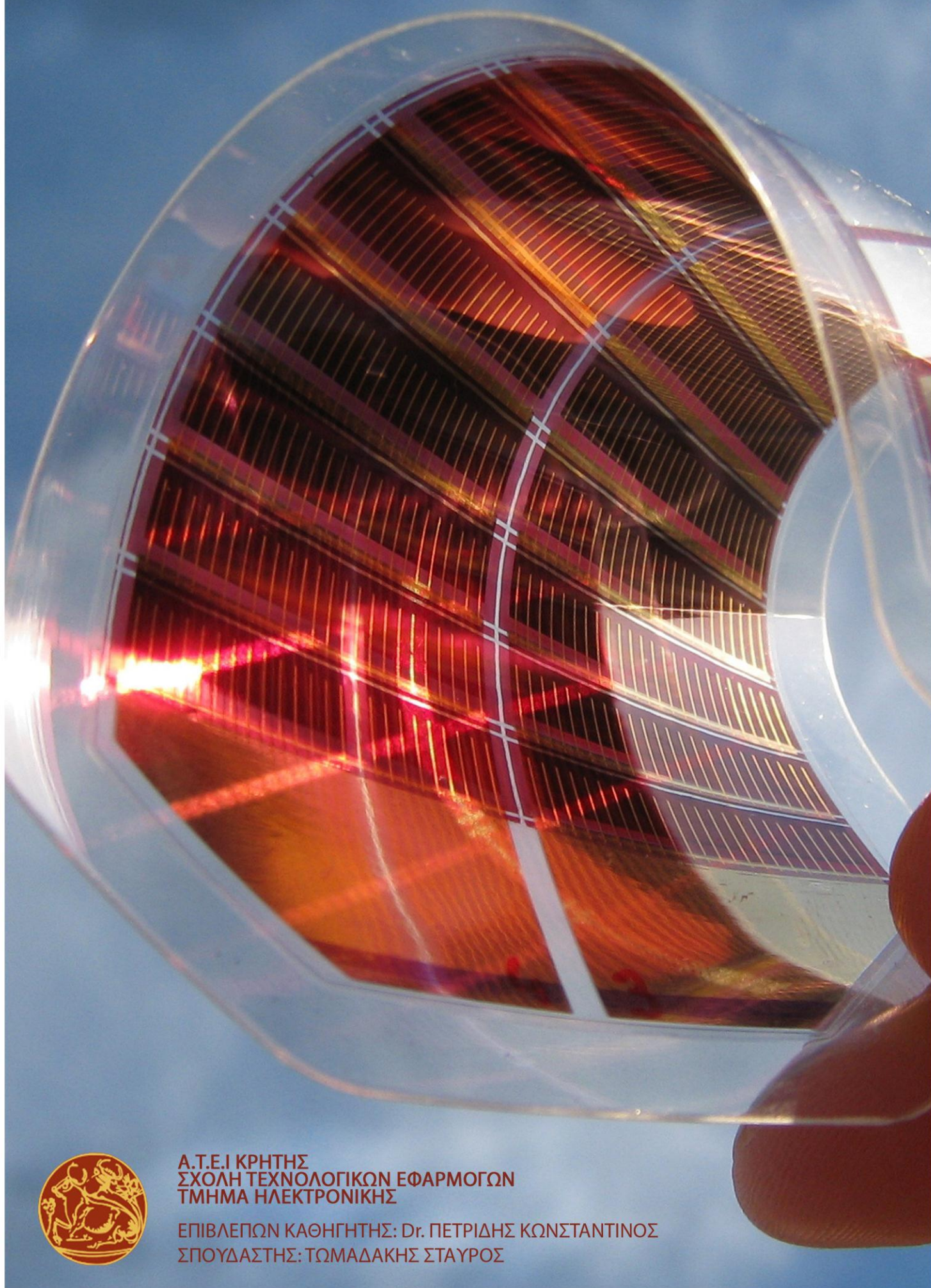


ΜΙΑ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ



Α.Τ.Ε.Ι ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Dr. ΠΕΤΡΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΤΩΜΑΔΑΚΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ

ΚΕΝΗ ΣΕΛΙΔΑ

**AN INTRODUCTION TO ORGANIC
ELECTRONICS**

By

STAVROS TOMADAKIS

A dissertation submitted in partial fulfillment of
the requirements for the degree of

Electronic engineering

A.T.E.I OF CHANIA

2012

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ:	6
ABSTRACT:	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΠΑΡΕΛΘΟΝ-ΠΑΡΟΝ-ΜΕΛΛΟΝ	13
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	13
1.2 ΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΣΤΗΝ ΑΓΟΡΑ	18
1.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	22
1.3.1 <i>OLED</i>	22
1.3.2 <i>OPVC</i>	25
1.3.3 <i>ORFID</i>	28
1.3.4 <i>Οθόνες OLED</i>	30
1.3.5 <i>Τυπωμένες Μνήμες</i>	32
1.3.6 <i>Τυπωμένες μπαταρίες</i>	34
1.3.7 <i>Αισθητήρες</i>	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	37
2.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	37
2.2 ΒΑΣΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ	40
2.2.1 <i>Δομή του ατόμου</i>	40
2.2.2 <i>Ατομικά τροχιακά</i>	42
2.2.3 <i>Υβριδικά Ατομικά Τροχιακά</i>	45
2.2.4 <i>Ατομικές ενεργειακές Στάθμες</i>	46
2.3 ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ	49
2.4 ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ	52
2.4.1 <i>Μοριακά Τροχιακά</i>	55
2.4.2 <i>Μοριακές Ενεργειακές Στάθμες</i>	60
2.5 ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	63
2.5.1 <i>Νόθευση συζυγών πολυμερών</i>	64
2.5.2 <i>Φορείς Φορτίου</i>	66
2.5.2.1 <i>Solitons</i>	66
2.5.2.2 <i>Polarons-Bipolarons</i>	67
2.5.2.3 <i>Excitons</i>	70
2.6 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	75
2.7 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	82
3.1 ΟFET	84
3.1.1 <i>Γενικά για τα OFET</i>	84
3.1.2 <i>Μεταφορά Φορτίου στα OFET</i>	86
3.1.3 <i>Υλικά</i>	90
3.1.4 <i>Αρχή λειτουργίας OFET</i>	96
3.1.5 <i>Αρχιτεκτονική & Κατασκευή OFET</i>	103
3.1.6 <i>Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα OFET</i>	109
3.2 <i>OLED LIGHTING & DISPLAY</i>	110
3.2.1 <i>Γενικά OLED L&D</i>	110
3.2.2 <i>Υλικά OLED L&D</i>	111
3.2.3 <i>Αρχές λειτουργίας OLED L&D</i>	112
3.2.4 <i>Αρχιτεκτονική OLED L&D</i>	117
3.2.5 <i>Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα OLED L&D</i>	122

3.3 OPVC	124
3.3.1 Γενικά OPVC.....	124
3.3.2 Υλικά OPVC	124
3.3.3 Αρχή Λειτουργίας OPVC.....	125
3.3.3.1 Απορρόφηση του φωτός.....	128
3.3.3.2 Μεταφορά εξιτονίων	129
3.3.3.3 Διαχωρισμός φορτίου	129
3.3.3.4 Μεταφορά Φορτίου	130
3.3.3.5 Συλλογή φορτίου	132
3.3.4 Αρχιτεκτονική OPVC.....	133
3.3.4.1 Κυψέλες Μονής στρώσης(Single Layer)	134
3.3.4.2 Κυψέλες διπλής στρώσης(Bilayer layer)	134
3.3.4.3 Bulk heterojunction Cells.....	136
3.3.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα OPVC	138
3.4 ORFID	139
3.4.1 Γενικά ORFID.....	139
3.4.2 Υλικά ORFID	140
3.4.3 Αρχές Λειτουργίας ORFID	140
3.4.5 Αρχιτεκτονική ORFID	141
3.4.6 Σχεδιαστικές Απαιτήσεις ORFID.....	143
3.4.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα ORFID	144
3.5 SOLID STATE ORGANIC LASERS(DYE&OSCs)	145
3.5.1 Γενικά	145
3.5.2 ΥΛΙΚΑ	146
3.5.3 Αρχές Λειτουργίας.....	148
3.5.4 Αρχιτεκτονική	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	159
4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ.....	159
4.2 ΥΛΙΚΑ.....	162
4.2.1 Αγωγοί	162
4.2.2 Διηλεκτρικά	165
4.2.3 Ημιαγωγοί	166
4.2.4 Οργανικοί Ημιαγωγοί	167
4.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ	168
4.3.1 Εναπόθεση σε κενό.....	168
4.3.2 Εκτύπωση	169
4.3.2.1 Inkjet Printing	169
4.3.2.2 Screen Printing	171
4.3.2.3 Gravure Printing	171
4.3.2.4 Flexographic printing.....	172
4.3.3 Coating.....	173
4.3.3.1 Spin Coating	173
4.3.3.2 Knife και Slot Die Coating	175
4.3.3.3 Slide & Curtain & Double Slot die & Dry Coating.....	176
4.3.3.4 Line Patterning	177
4.4 DRYING AND ADVANCE POST FILM FORMATION	178
4.4.1 Lamination	179
4.4.2 Έλεγχος τελικού προϊόντος	180
ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	182
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΑ ΓΚΡΟΥΠ & ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΑ ΠΟΥ ΑΣΧΟΛΟΥΝΤΑΙ ΜΕ ΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ.....	183
ΕΤΑΙΡΕΙΕΣ ΠΟΥ ΑΣΧΟΛΟΥΝΤΑΙ ΜΕ ΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ	186
ΠΗΓΕΣ	190
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	190
ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ	191

ΤΕΛΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

Τα ηλεκτρονικά βρίσκονται στην ζωή μας τώρα και πολλές δεκαετίες και καθημερινά αυτός ο συναρπαστικός τομέας της επιστήμης μας εκπλήσσει με νέα θαυμαστά επιτεύγματα κάνοντας την ζωή μας ευκολότερη. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα προσπαθήσουμε να κάνουμε μια μικρή εισαγωγή στα οργανικά ηλεκτρονικά , για το πώς αυτά λειτουργούν, πάνω σε ποιες αρχές βασίζονται ,πως τα χρησιμοποιούμε και πώς τα παρασκευάζουμε.

Στο πρώτο κεφάλαιο θα κάνουμε μια μικρή εισαγωγή για την ιστορία των οργανικών ηλεκτρονικών και το πώς ξεκίνησαν όλα. Εν συνεχεία θα αναφέρουμε συνοπτικά τις βασικές εφαρμογές τους , τα επόμενα στάδια εξέλιξης τους αλλά και τα οικονομικά μεγέθη που αυτές αντιπροσωπεύουν σήμερα αλλά και στο κοντινό μέλλον.

Στο δεύτερο κεφάλαιο θα αναφερθούμε στους βασικούς μηχανισμούς που εμπλέκονται στην λειτουργία των οργανικών ημιαγωγών (αγωγιμότητα, δομή της ύλης , φορείς φορτίου , νόθευση , μεταφορά φορτίου κ.τ.λ).

Στο τρίτο κεφάλαιο θα αναπτύξουμε τις βασικές εφαρμογές των οργανικών ηλεκτρονικών (OFET ,OLED ,OLASER ,ORFID ,OPVC) καθώς και το πώς αυτές λειτουργούν ,ποια είναι η αρχιτεκτονική τους , ποια είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους σε σχέση με τις αντίστοιχες εφαρμογές των ανόργανων ηλεκτρονικών.

Στο τέταρτο κεφάλαιο θα εστιάσουμε στην παραγωγή των οργανικών ηλεκτρονικών και θα αναφέρουμε συνοπτικά στις κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους.

Τέλος στις τελευταίες σελίδες αυτής της πτυχιακής εργασίας , ο αναγνώστης της θα μπορέσει να βρει μία σειρά χρήσιμων πινάκων αναφοράς. Οι πίνακες αυτοί αφορούν τις εταιρείες τα πανεπιστήμια και τα ερευνητικά ιδρύματα που ασχολούνται αυτή την στιγμή με την έρευνα και την παραγωγή οργανικών ηλεκτρονικών.

Πριν όμως αρχίσουμε να αναφερόμαστε σε όλα αυτά θα πρέπει πρώτα να ξεκινήσουμε απαντώντας σε κάποιες πολύ βασικές ερωτήσεις όπως το τι είναι τα οργανικά ηλεκτρονικά;

Τα **οργανικά ηλεκτρονικά** αποτελούν ένα σχετικά νέο τομέα της ηλεκτρονικής που ασχολείται με τα αγώγιμα πολυμερή, τα πλαστικά, και τα μικρά μόρια για την δημιουργία ηλεκτρονικών στοιχείων και διατάξεων έναντι πιο παραδοσιακών τεχνολογιών. Για αυτό τον λόγο τα οργανικά ηλεκτρονικά ονομάζονται και **πλαστικά ηλεκτρονικά** ή **ηλεκτρονικά πολυμερών**.

Πολλοί όμως ακούγοντας αυτή την ονομασία θα αναρωτηθούνε το γιατί τα οργανικά ηλεκτρονικά ονομάζονται «**οργανικά**»;

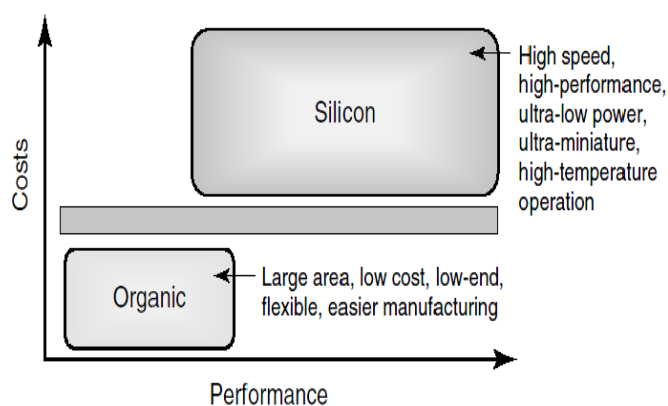
Ο λόγος είναι απλός. Τα πολυμερή και τα μικρά μόρια είναι βασισμένα στον άνθρακα. Ο άνθρακας ως γνωστό αποτελεί το βασικό δομικό συστατικό όλων των γνωστών έμβιων όντων και από εκεί προκύπτει και η ονομασία «οργανικά» ηλεκτρονικά.

Τα οργανικά ηλεκτρονικά σε γενικές γραμμές αποτελούν μια πολύ ξεχωριστή νέα τεχνολογία με λαμπρές προοπτικές για το μέλλον. Το πόσο λαμπρές είναι αυτές οι προοπτικές μπορούμε να το καταλάβουμε και μέσα από τις ανησυχίες αναλυτών της αγοράς, που προβλέπουν ότι ο ρυθμός ανάπτυξης και παραγωγής οργανικών ηλεκτρονικών κρίνεται ανεπαρκής (σύμφωνα πάντα με την προβλεπόμενη ζήτηση της αγοράς για τα επόμενα χρόνια) . Αντιλαμβανόμενοι τις προοπτικές αυτές πολλά κράτη έχουν οδηγηθεί σε μια διεθνή κούρσα έρευνας δίνοντας μεγάλα χρηματικά ποσά παρόλο την υφιστάμενη οικονομική κρίση. Όποια χώρα καταστεί ο ηγέτης της τεχνολογίας αυτής θα μπορεί να περηφανεύεται ότι απολαμβάνει ένα σημαντικό μερίδιο μιας αγοράς πολλών δισεκατομμυρίων ευρώ.

Τώρα θα πρέπει να απαντήσουμε τί είναι αυτό που κάνει τα οργανικά ηλεκτρονικά τόσο ξεχωριστά ,ελκυστικά αλλά και φιλόδοξα σε σχέση με άλλους τομείς υψηλής τεχνολογίας;

Η απάντηση είναι σχετικά απλή. Τα πλαστικά ηλεκτρονικά μας επιτρέπουν να δημιουργήσουμε ηλεκτρονικά κυκλώματα με σχετικά μικρό κόστος παραγωγής , πάνω σε οποιαδήποτε επιφάνεια , εύκαμπτη ή άκαμπτη , και σε πολύ μεγάλες διαστάσεις .

Αποτελούν μια τεχνολογία πολύ διαφορετική από αυτή των ηλεκτρονικών πυριτίου. Όταν ακούμε την λέξη ηλεκτρονικά συνήθως μας έρχονται στο μυαλό high end εφαρμογές. Αυτό όμως δεν ισχύει για τα οργανικά ηλεκτρονικά αφού δεν προορίζονται να αντικαταστήσουν το πυρίτιο αλλά ούτε και να φέρουν στο προσκήνιο νέους υπερυπολογιστές .



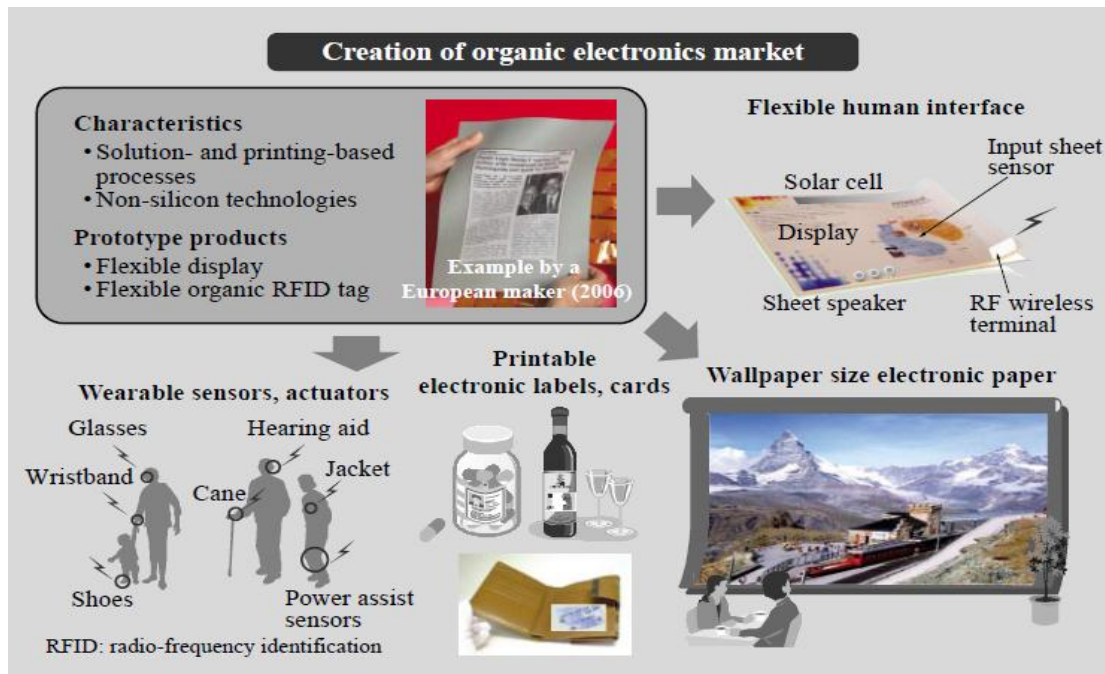
Εικόνα 1: Σύγκριση Κόστους-Επιδόσεων μεταξύ της τεχνολογίας πυριτίου και των οργανικών ημιαγωγών.

Αντιθέτως προορίζονται να διευρύνουν την τωρινή αγορά ηλεκτρονικών , εισάγοντας νέες καινοτόμες και κυρίως low end(χαμηλότερης πολυπλοκότητας) εφαρμογές. Οι τελευταίες λόγω του μικρότερου τους κόστους θα μπορούν να βρίσκονται παντού στην καθημερινή μας ζωή. Αν συγκρίνουμε το παρασκευαστικό κομμάτι μεταξύ της βιομηχανίας ανόργανων με αυτή των οργανικών ηλεκτρονικών θα δούμε ότι η βιομηχανία ημιαγωγών πυριτίου σαφώς έχει το προβάδισμα αφού αποτελεί μια βιομηχανία πολλών δισεκατομμυρίων ευρώ. Μας προσφέρει όλο και περισσότερα επιτεύγματα , όπως εντυπωσιακά επίπεδα επεξεργαστικής ισχύος. Παρουσιάζει όμως ένα πολύ μεγάλο μειονέκτημα, έχει απαίτηση πολλών κεφαλαιακών αναγκών(πολύ μεγάλη αρχική επένδυση και υψηλό παραγωγικό κόστος) και παράλληλα πολλούς περιορισμούς (όσο αφορά τον αριθμό των εφαρμογών αλλά και το design) . Εν αντιθέσει τα τυπωμένα ηλεκτρονικά δεν απαιτούν υψηλές αρχικές επενδύσεις. Ακόμα έχουν μικρό παραγωγικό κόστος και λίγους περιορισμούς όσον αφορά το design.



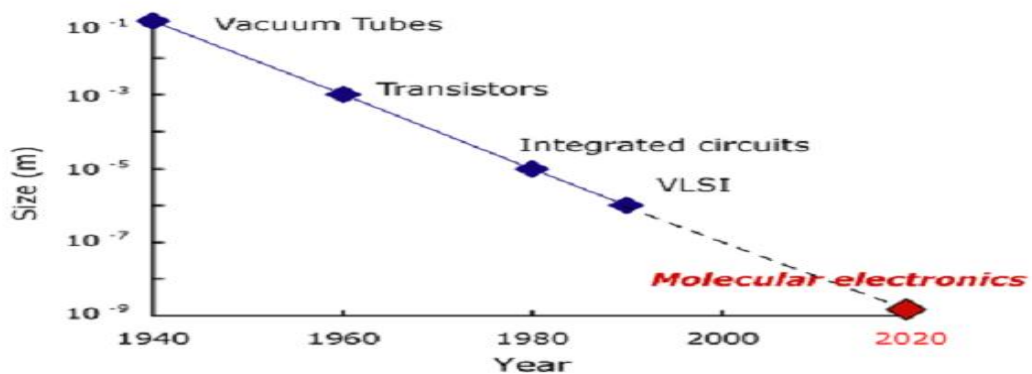
Εικόνα 2:Εύκαμπτο ηλιακό E-reader.Χρησιμοποιεί μια οργανική εύκαμπτη οθόνη TFT μεγέθους 6 ιντσών. Έχει ενσωματωμένη άμορφη μπαταρία βάρους 10γρ και φορτίζει είτε με εσωτερικό είτε εξωτερικό ηλιακό φως με conversion efficiency της τάξεως του 3.6% (πηγή AU Optronics Corp)

Όπως αναφέραμε η κατασκευή τους βασίζεται σε ημιαγώγιμα οργανικά υλικά τα οποία συνήθως είναι πολυμερή. Το μεγάλο πλεονέκτημα των πολυμερών είναι ότι μπορούν να έρθουν υπό μορφή κάποιου διαλύματος και εν συνεχεία με μορφή μελανιού να εκτυπωθούν , αξιοποιώντας τεχνικές που χρησιμοποιούνται από τις σημερινές τεχνολογίες εκτύπωσης . Τα μόρια των πολυμερών που χρησιμοποιούνται παρουσιάζουν ημιαγώγιμες ιδιότητες ή ιδιότητες εκπομπής φωτός. Βέβαια στην πράξη για την παρασκευή πλαστικών ηλεκτρονικών κάνουμε εκτεταμένη χρήση **υβριδικών διατάξεων** που συνδυάζουν ανόργανα και οργανικά υλικά. Τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι νανοσωματίδια μετάλλων(π.χ το πολύ γνωστό μας **I.T.O**), αλλά και μια ευρεία ποικιλία υποστρωμάτων (π.χ γυαλί) τα οποία αλλάζουν ανάλογα με την εφαρμογή .



Εικόνα 3: Η γένεση της αγοράς των οργανικών ηλεκτρονικών

March Towards Molecular Electronics



Σχήμα 1: Η συρρίκνωση των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Παρατηρούμε μια σταδιακή μείωση του μεγέθους από την μιλιμετρική κλίμακα στις αρχές του 1950 στην ατομική κλίμακα στις μέρες μας.

Abstract:

We can find electronics in our lives for the past decades. This fascinating area of science never stops to surprise us, and every day that passes makes our lives easier. In the mid 70s the findings of three people, Professor Alan J. Heeger University of California Santa Barbara USA, Professor Alan G. MacDiarmid University of Pennsylvania USA, Professor Hideki Shirakawa University of Tsukuba in Japan completely changed the perspective we had for electronics. They discovered conductive polymers winning the Nobel Prize in Chemistry in the year 2000. Before that period it was unheard of that a material that we normally use to protect us from electricity (i.e. the surrounding plastic protection at electrical cables) it could be used to conduct electricity. After this breakthrough a new area with unlimited potential was created in the science of electronics. Organic semiconductors could give to the electronic industry capabilities that we never imagined before (Large scale, cheap, light, flexible products). The first real life products started to emerge unfortunately very late (last decade) because as every new field of science, it takes time to find its way from the lab to the market, and on the way, it has to deal with new challenges that no one else had to deal before.

But someone now might ask: what exactly organic electronics is and why they are called organic?

Organic electronics is a relatively new area of the science of electronics and it deals with conductive polymers, plastics and small molecules for the creation of electronic components and structures.

Organic electronics are carbon based and it is known that carbon is the basic element of life and that's the reason why they are called organic.

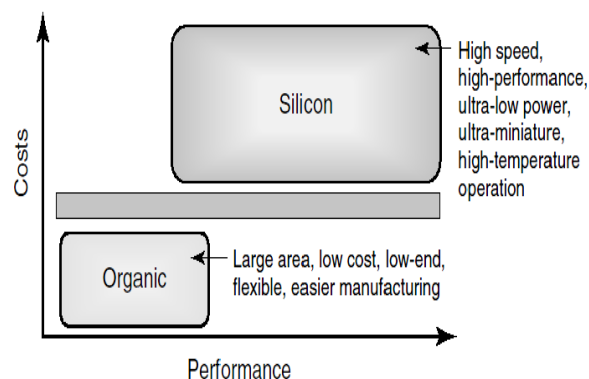


Figure 1: Comparison between “traditional” inorganic and organic semiconductors

In this thesis we will try to make a short introduction to the fascinating world of organic semiconductors. We will talk about their working principles, and how we can use them in order to create basic electronic components and structures. More analytically:

At chapter 1 we will make a small introduction in the history of organic electronics and how everything started. We will describe what the basic applications of organic electronics nowadays are, and what is the current and future market possibilities of each of those products.

At chapter 2 we will discuss about the operating principles of organic semiconductors (conductivity, structure of matter, doping, charge carriers, charge transfer).

At chapter 3 we will make a more detailed presentation of the basic applications of organic electronics (OFET, OLED, SSDL, ORFID, and OPVC). For each of those applications we will talk about the materials that are usually used by the industry, their basic operating principles, their main architectures and of course a small comparison with their inorganic counterparts.

At chapter 4 we will focus in the production of organic electronics and what technologies are being used in their fabrication.

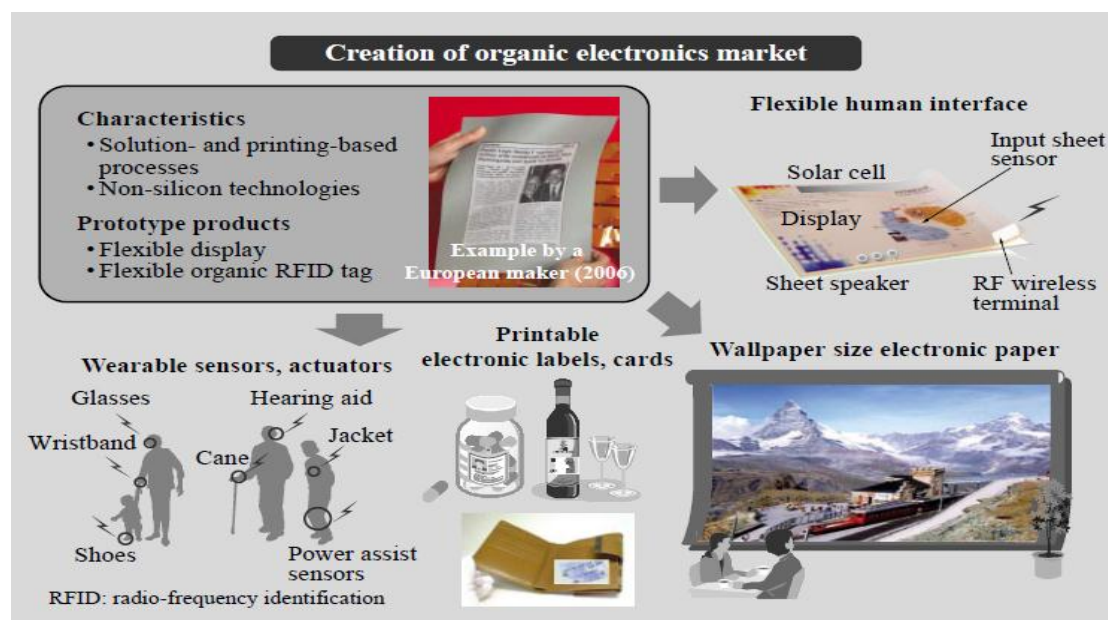


Figure 2: Creation of organic electronics market

Κεφάλαιο 1^ο
Παρελθόν-Παρόν-Μέλλον

Κεφάλαιο 1^ο Παρελθόν-Παρόν-Μέλλον

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Στην αντίληψη του ευρύ κοινού τα πολυμερή , δηλαδή τα πλαστικά , αποτελούν πάρα πολύ κακούς μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά κάποιο τρόπο θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελούν το αντίθετο των μετάλλων. Γνωρίζουμε από το σχολείο ότι μονώνουν και δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Με μια απλή παρατήρηση μπορούμε να δούμε ότι τα ηλεκτρικά καλώδια είναι επικαλυμμένα με πολυμερή για να προστατεύουν εμάς αλλά και τα ίδια από το ρεύμα αλλά και άλλους εξωγενείς παράγοντες.

Η αντίληψη αυτή άλλαξε ριζικά το 1974 μετά την πρωτοπόρα έρευνα 3 ερευνητών:

- Professor Alan J.Heeger University of California Santa Barbara USA
- Professor Alan G.MacDiarmid University of Pennsylvania USA
- Professor Hideki Shirakawa University of Tsukuba , Japan

Μέσα από την έρευνα τους ανακάλυψαν ότι ένα πολυμερές και πιο συγκεκριμένα το πολυακετυλένιο μπορεί να γίνει αγωγίμο σχεδόν όπως ένα μέταλλο .Για αυτή τους την σπουδαία ανακάλυψη βραβεύτηκαν το 2000 με το βραβείο Νόμπελ στην Χημεία (“For the discovery and development of electrically conductive polymers”)



Dr. Heeger



Dr. MacDiarmid



Dr. Shirakawa

Το πολυακετυλένιο ήταν είδη γνωστό σαν μία μαύρη σκόνη όταν το 1974 παράχθηκε από ακετυλένιο υπό μορφή αργυροειδούς φιλμ από τον Shirakawa και τους συνεργάτες του χρησιμοποιώντας τον καταλύτη Ziegler-Natta(K.Ziegler και G.Natta, Νόμπελ χημείας 1966). Παρόλη όμως την μεταλλική του εμφάνιση το τελικό αποτέλεσμα δεν ήταν αγωγός. Το 1977 πάντως ο Shirakawa, ο MacDiarmid και ο Heeger ανακάλυψαν ότι η οξειδωση με χλώριο ,βρώμιο ή ατμούς ιωδίου έκανε τα φιλμ πολυακετυλενίου 10^9 φορές πιο αγωγίμα από ότι ήταν αρχικά. Η επεξεργασία με αλογόνο ονομάστηκε «νόθευση» ή εμπλουτισμός κατά αναλογία με την αντίστοιχη νόθευση που γίνεται στους παραδοσιακούς ημιαγωγούς. Η νοθευμένη μορφή του πολυακετυλενίου είχε αγωγιμότητα της τάξεως των 10^5 Siemen ανά

μέτρο το οποίο ήταν η υψηλότερη αγωγιμότητα σε σχέση με οποιοδήποτε προηγουμένως γνωστό πολυμερές.

Για σύγκριση το τεφλόν έχει αγωγιμότητα της τάξεως των 10^{16} Siemens m^{-1} και ο χαλκός και ο άργυρος 10^8 Siemens m^{-1}

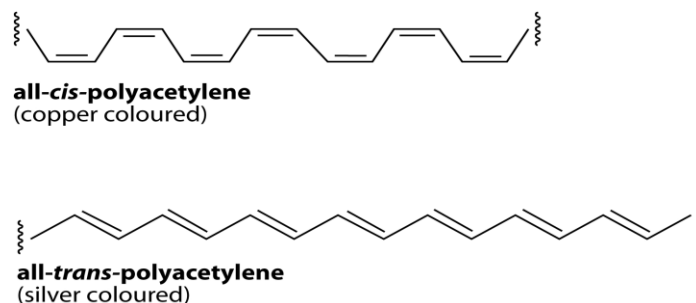
Γενικά τα αγωγιμα πολυμερή αποτελούν μία υποκατηγορία ενός μεγαλύτερου γκρουπ οργανικών και ανοργανικών ηλεκτρικών αγωγών. Για την ακρίβεια από το 1862 ο Ietheby του College of London Hospital μέσω ανοδικής οξειδωσης της ανιλίνης σε θειικό οξύ απέσπασε ένα μερικώς αγωγιμο υλικό το οποίο ήταν κατά πάσα πιθανότητα πολυανιλίνη.

Στην αρχή της δεκαετίας τους 1970 ανακαλύφθηκε ότι το ανοργανικό εκρηκτικό πολυμερές, poly(sulphur nitride) (SN)_x ήταν υπεραγωγιμο σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($T_c=0.26$ K). Πολλές αγωγιμες οργανικές συνθέσεις ήταν επίσης γνωστές, όπως ήταν αυτές που είχαν ανακαλυφθεί από τον K.Bechgaard (Copenhagen) μαζί με τον D.Jerome (Paris) που ήταν πολύ γνωστές για την υπεραγωγιμες ιδιότητες τους σε σχετικά "υψηλές" θερμοκρασίες. (T_c around 10 K). Υπάρχουν άλατα ανοργανικών δεκτών και οργανικών δοτών που αποτελούνται από μεγάλα κυκλικά συζυγικά π-συστήματα ηλεκτρονίων τα οποία σχηματίζουν «coin pile» σωρούς στην στέρεη κατάσταση. Παρόλα αυτά το πολυακετυλένιο ήταν το πολυμερές το οποίο στην πραγματικότητα έδωσε τους λόγους και το έναυσμα για το ξεκίνημα της έρευνας σε αυτό το πεδίο.

Η Natta και οι συνεργάτες της ετοιμάζαν το πολυακετυλένιο το 1958 με το να πολεμερίζουν το ακετυλένιο σε εξάνιο χρησιμοποιώντας $Et_3Al/Ti(OPr)_4$ ($Et=$ ethyl, $Pr=$ propyl) σαν καταλύτη. Παρόλο που το τελικό υλικό ήταν υψηλά κρυσταλλικό και υπό κανονική δομή ήταν ένα μαύρο, ευαίσθητο στον αέρα, δύστηκτο και αδιάλυτο υλικό σε μορφή σκόνης. Ο πολυμερισμός Ziegler-Natta είχε αναπτυχθεί για πολυμερισμό αλκενίων όπως η αιθυλήνη με το να γίνεται εισαγωγή ακόρεστων μορίων μέσα στους δεσμούς άνθρακα-τιτανίου του αναπτυσσόμενου μακρομορίου και εξαρτάται πάρα πολύ από την ενεργητικότητα του συστήματος καταλύτη.

Στις αρχές τις δεκαετίες του 1970 ο Shikarawa και οι συνάδελφοι του υιοθέτησαν μία μέθοδο για την δημιουργία σαφώς προσδιορισμένων (well defined) φιλμ πολυακετυλενίου. Μια πολύ σημαντική ανακάλυψη από τον Shirakawa ήταν ότι πολυμερισμός μπορούσε να πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια ενός συμπυκνωμένου διαλύματος του συστήματος καταλύτη μέσα σε ένα αδρανές διάλυμα. Αυτή η σύνθετη διαδικασία περιελάμβανε την προσθήκη $Ti(OBu)_4$ και μετά Et_3Al σε μια μικρή ποσότητα toluene μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα. Το διάλυμα τοποθετούνταν σε θερμοκρασία 20 βαθμών κελσίου για 45 λεπτά και μετέπειτα ψύχονταν στους 78 βαθμούς κελσίου. Το δοχείο της αντίδρασης εκκενώνονταν και αέριο ακετυλένιο εισάγονταν στο σύστημα αφήνοντας το να αντιδράσει με ένα φιλμ καταλύτη το οποίο είχε είδη δημιουργηθεί στα τοιχώματα του δοχείου αντίδρασης.

Με αυτόν τον τρόπο ένα φιλμ πολυακετυλένιου δημιουργούταν κατευθείαν εκεί. Η αντίδραση ελέγχονταν με την απελευθέρωση μη αντιδρασμένου αερίου ακετυλένιου και παρήγαγε ένα φιλμ χάλκινης απόχρωσης *cis*-πολυακετυλένιου με περιεχόμενο *cis* της τάξεως του 95%. Η αντίδραση του Shikarawa επίσης επέτρεπε *all-trans*-polyacetylene να σχηματιστεί με το να αφήνει την αντίδραση να αντιδράει με *n*-hexadecane στους 150 βαθμούς κελσίου. Παρόλα αυτά η αγωγιμότητα του *cis*-polyacetylene ήταν μέτρια 10^{-8} - 10^{-7} S/m⁻¹ και *trans*-polyacetylene 10^{-3} - 10^{-2} S/m⁻¹.



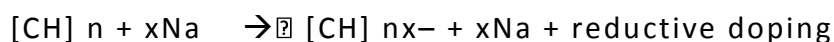
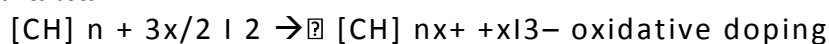
Σχήμα 2: All-cis- and all-trans-polyacetylene

Το 1975 οι καθηγητές Alan Heeger και Alan MacDiarmid συνεργάστηκαν για να μελετήσουν της μεταλλικές ιδιότητες ενός ομοιοπολικού (covalent) ανοργανικού πολυμερούς, (SN)_x. Μετά από μία συνάντηση του MacDiarmid με τον Shirakawa στον Τόκυο αποφάσισαν να εστιάσουν την προσοχή τους στο πολυακετυλένιο. Κατά την διάρκεια μιας επίσκεψης στο πανεπιστήμιο της Πενσυλβάνια ο Shirakawa εκλέπτυνε (refined) τον πολυμερισμό του πολυακετυλένιου. Με την εμπειρία του από τα (SN)_x υλικά ο MacDiarmid ήθελε να τροποποιήσει το ακετυλένιο μέσω επεξεργασίας σε ιωδίνη. Ο Shikarawa και ο Ikeda είχαν προηγουμένως παρατηρήσει ότι η επεξεργασία αργυροειδούς φιλμ πολυακετυλένιου με βρώμιο ή χλώριο μείωνε την υπέρυθη εκπομπή χωρίς να αλλοιώνει το χρώμα. Ο MacDiarmid μετά έστρεψε την προσοχή του στον Heeger του οποίου το εργαστήριο κατάφερε να επιτύχει αγωγιμότητες της τάξεως των 3000 S/m⁻¹ για τροποποιημένα με ιωδίνη *trans*-polyacetylene. Αυτό ήταν μία αύξηση 7 τάξεων πάνω από το ανόθευτο υλικό. Αρκετά ενδιαφέρονται πειράματα ακολούθησαν. Ο Shirakawa κατάφερε να ελέγξει την αναλογία των *cis/trans* διπλών δεσμών. Επίσης *Cis*-Polyacetylene νόθευση επακολούθησε με ακόμα μεγαλύτερες αγωγιμότητες.

Συχνά υπάρχει ένα μεγάλο στάδιο μεταξύ της πρώτης χημικής σύνθεσης μιας μοριακής ουσίας και της ανάπτυξης μιας αποδοτικής μεθόδου επεξεργασίας και παραγωγής της για πρακτικές εφαρμογές. Τα πρώτα πολυακετυλένια εξήχθησαν από πολυμερισμό ακετυλένιου με την παρουσία ενός καταλύτη.

Από τις δύο διαμορφώσεις του πολυακετυλένιου (*cis* και *trans*) η *trans* μορφή είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή. Το πολυακετυλένιο του Shirakawa είχε κυρίως την μορφή *cis* και ήταν μια μεμβράνη χάλκινης

απόχρωσης η οποία μπορούσε να μετατραπεί στην αργυρή trans μορφή αν θερμαινόταν πάνω από τους 150° C . Η περίθλαση με ακτίνες X-Ray και η σάρωση των ηλεκτρονίων μικροσκοπικά έδειξε ότι τέτοιες μεμβράνες ήταν πολυκρυσταλλικά υβρίδια .Ο Shirakawa και ο Ikeda παρατήρησαν ότι όταν οι μεμβράνες (CH)_x εκτίθονταν σε βρώμιο ή χλώριο σε θερμοκρασία δωματίου για μερικά λεπτά υπήρχε μια δραματική μείωση του υπέρυθρου φάσματος(μείωση της μετάδοσης μεταξύ 4000 και 400 cm⁻¹). Σε αντίθεση η πλήρης αλογωνοποίηση είχε ως αποτέλεσμα (CHBr)_x, απέδιδε μεγαλύτερη υπέρυθη μετάδοση και μια λευκή μεμβράνη. Παρόλα αυτά δεν ερεύνησαν την αντίστοιχη αγωγιμότητα κάτι όμως που έκαναν ο Heeger και ο McDiarmid σε συνεργασία για να ανακαλύψουν τα αποτελέσματα της νόθευσης. Η νόθευση με αλογόνο που μετατρέπει το πολυακετυλένιο σε καλό αγωγό της ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται μέσω οξειδωσης (p-doping). Επίσης είναι δυνατή η Reductive doping(n-doping) χρησιμοποιώντας π.χ αλκάλια.



Εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο κάθετα στην μεμβράνη τα ιόντα μπορούσαν να διαχυθούν από την δομή ή μέσα στην δομή. Αυτό ωθεί την νόθευση μπροστά ή πίσω αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο η αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί ή να ελλατωθεί.

Η επεξεργασία του πολυακετυλένιου και πολλών άλλων πολυμερών όπως του poly(pyrrole) και του polythiophene είχε για κάποιο χρονικό διάστημα αποκλειστεί επειδή δεν μπορούσαν να λιώσουν ή να διαλυθούν σε κάποιο διάλυμα. Με το πέρασμα των χρόνων όμως αναπτύχθηκαν έξυπνες δομές κάνοντας έτσι δυνατή την εμπορική εφαρμογή αυτών. Αρκετά χρόνια μετά το 1980 ο James W. Feast και οι συνεργάτες του στο πανεπιστήμιο του Durham συνέθεσαν πολυακετυλένιο από ένα διαλυτό πρόδρομο πολυμερές poly(7,8-bis(trifluoromethyl)-tricyclo[4.2.2.0]deca(3,7,9-triene). Με την θέρμανση το διασπώμενο προϊόν bis-trifluoromethylbenzene εξατμιζόταν για να αφήσει μια μεμβράνη πολυακετυλένιου η οποία είχε πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα από το υλικό του Shirakawa. Άλλη μια σημαντική εφεύρεση ήταν των ερευνητών του Caltech Robert H. Grubbs και των συνεργατών για παραγωγή πολυακετυλένιου μέσω πολυμερισμού μετάθεσης της cyclooctatetraene με παρουσία alkylidene complex σαν καταλύτη. Το πολυακετυλένιο του Grubbs και του ερευνητικού του γκρουπ είχε αγωγιμότητα της τάξεως των 35,000 S/m⁻¹ αλλά ήταν δύσχρηστο και ασταθές όπως άλλα πολυακετυλένια . Παρόλα αυτά με την προσκόλληση υποκατάστατων αλκυλίου στο μόριο cyclooctatetraene, ο Grubbs και του γκρουπ του κατάφερε να ετοιμάσει ένα διαλυτό υποκατάστατο πολυακετυλένιου το οποίο μπορούσε να διαμορφώσει όπως αυτός επιθυμούσε αν και τα υποκατάστατα αλκυλίου μείωναν σημαντικά την αγωγιμότητα.

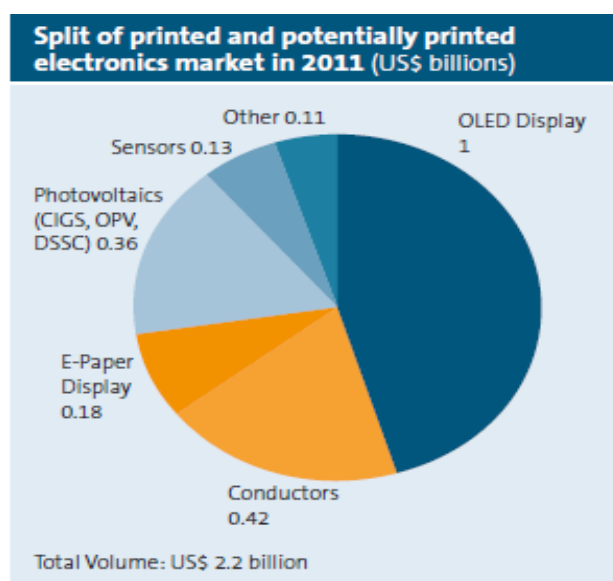
Άλλη μια εξέλιξη στις ηλεκτρικές ιδιότητες αλλά δυστυχώς όχι και στην επεξεργασία έγινε το 1987 όταν επιστήμονες της BASF (Badische Anilinen und Soda Fabrik) Herbert Naarman και Nicolas Theophilou στην Δυτική Γερμανία ανέπτυξαν μια μέθοδο πολυμερισμού βασισμένη στην μέθοδο του Shirakawa στους 150°C. Νοθευμένο το υλικό υποστηρίχθηκε ότι είχε αγωγιμότητες μεγαλύτερες από 107 S/m⁻¹, δηλαδή παρόμοιες με αυτές του χαλκού. Αυτό το πολυακετυλένιο ίσως είχε μεγαλύτερες αγωγιμότητες λόγω της μεγαλύτερης τάξης της και των λιγότερων ελαττωμάτων από ότι προηγούμενες διαδικασίες. Γενικά πολλά πολυμερή με ενδιαφέρουσες ιδιότητες έχουν αναπτυχθεί.

Συμπληρώνοντας αυτά που έχουν είδη αναφερθεί polyparaphenylene, polyparaphenylenevinylene, polypyrrrole, polythiophene and polyaniline και τα παράγωγα τους. Αυτά τα υλικά γενικά δείχνουν πολύ μικρότερες αγωγιμότητες από ότι το πολυακετυλένιο 10²-10⁴ Sm⁻¹ το οποίο όμως είναι αρκετό για πάρα πολλές εφαρμογές.

Αυτά τα πολυμερή έχουν το πλεονέκτημα της σχετικά υψηλής ευστάθειας και επεξεργασιμότητας. Για παράδειγμα το poly(3-dodecylthiophene) μπορεί να ετοιμαστεί σαν melt-spun strong film στην μην νοθευμένη κατάσταση και όταν νοθευτεί μπορεί να έχει αγωγιμότητες της τάξεως των 10⁵ S/m⁻¹.

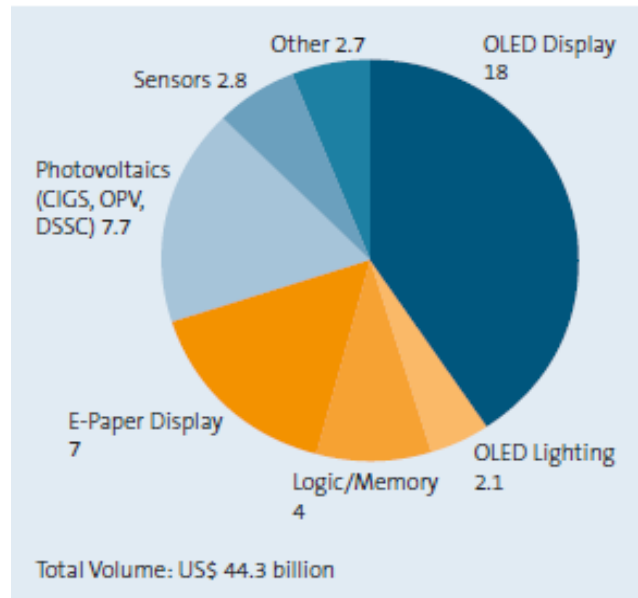
1.2 Τα οργανικά ηλεκτρονικά στην αγορά

Αυτή την στιγμή έχουμε εισέλθει στην δεύτερη δεκαετία από τότε που τα πρώτα οργανικά ηλεκτρονικά προχώρησαν από τον ακαδημαϊκό χώρο στην εμπορευματοποίηση. Ο τομέας των οργανικών ηλεκτρονικών αυτή την στιγμή είναι εξαιρετικά μεγάλος και η καινοτομία αυξάνεται με ραγδαίους ρυθμούς. Η παγκόσμια αγορά αυτή την στιγμή για τα πλαστικά ηλεκτρονικά είναι στα 2.2 δισεκατομμύρια δολάρια αλλά υπολογίζεται ότι μόνο το 37% από αυτά χρησιμοποιούν τεχνολογίες εκτύπωσης. Όμως αυτό αναμένεται να αλλάξει καθώς γίνονται μεγάλες επενδύσεις από οργανισμούς όπως η Samsung για αντικατάσταση των μεθόδων επεξεργασίας/παραγωγής υπό συνθήκες κενού με μεθόδους εκτύπωσης. Αναμένεται χαρακτηριστικά ότι το 2021 τα OLED που παράγονται με μεθόδους εκτύπωσης θα φτάνει το 35% , οι μνήμες το 100% και τα οργανικά ηλεκτρονικά σαν σύνολο το 56%.



Σχήμα 3: Η αγορά των οργανικών ηλεκτρονικών σήμερα (πηγή IDTechEx 2011)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα προσπάθειας αξιοποίησης της υπάρχουσας τεχνολογίας εκτύπωσης για την παραγωγή οργανικών ηλεκτρονικών είναι αυτό της Konarka. Η Konarka με έδρα το Lowell της Μασαχουσέτης είχε μια παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών ετησίως της τάξεως του 1 Megawatt. Η Konarka εξαγόρασε ένα παλιό εργοστάσιο της Polaroid που παρήγαγε φιλμ για ιατρικές εφαρμογές. Με πολύ μικρές μετατροπές ο ίδιος εξοπλισμός μετατράπηκε από την εταιρεία σε ένα εργοστάσιο παραγωγής οργανικών φωτοβολταϊκών με δύναμη ετήσιας παραγωγής της τάξεως του 1 Gigawatt . Το κόστος αξιοποίησης υπάρχοντος εξοπλισμού έφτανε μόλις το 1/10 σε σχέση με αυτό που θα απαιτούνταν για δημιουργία ενός νέου εργοστασίου.

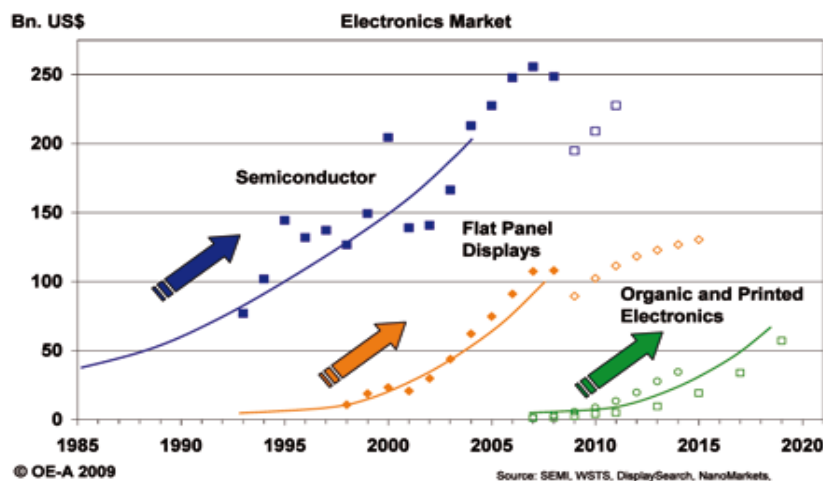


Σχήμα 4: Εκτιμώμενη κατανομή της αγοράς των οργανικών ηλεκτρονικών το 2021(πηγή: IDtechEx 2011)

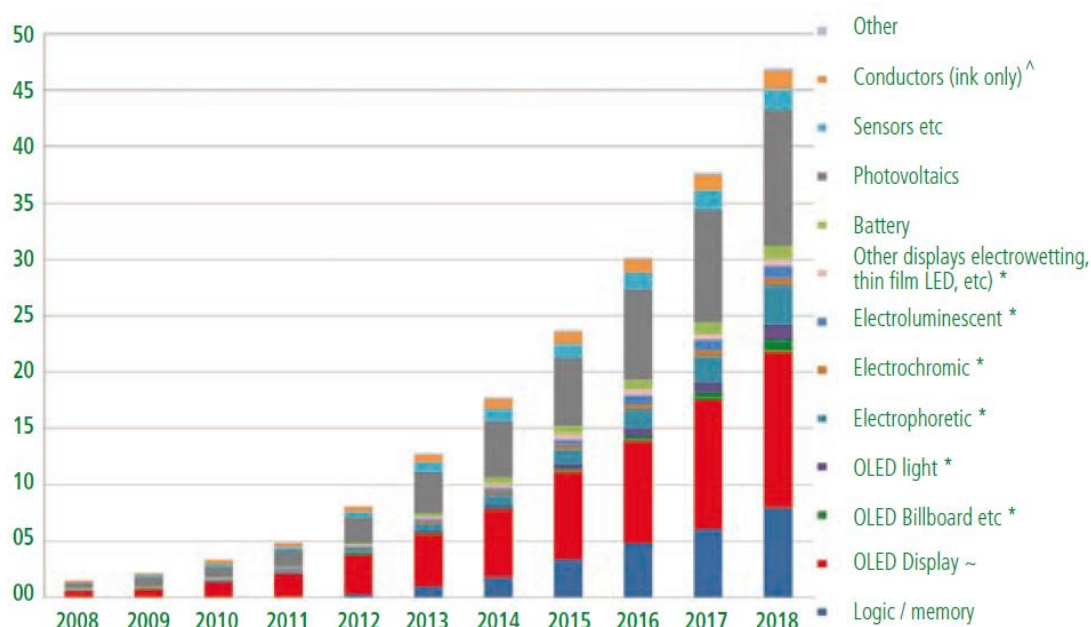
Υπάρχουν μελέτες που υποδεικνύουν ότι μέχρι το 2021 η αγορά των οργανικών ηλεκτρονικών θα φτάσει στα 44 δισεκατομμύρια δολάρια και μέχρι το 2027 το εκπληκτικό ποσό των 330 δισεκατομμυρίων δολαρίων.

Forecaster	Forecast period	Size (\$Bn)
Nanomarkets ¹	2012	20
IDTechEx ²	2019	57
FlexTech ³	2020	120
IDTechEx ⁴	2027	330

Σχήμα 5: Προβλέψεις διαφόρων αναλυτών για την αγορά των οργανικών ηλεκτρονικών



Σχήμα 6: Οι εκτιμήσεις για τις παγκόσμιες πωλήσεις οργανικών και τυπωμένων ηλεκτρονικών μέχρι το 2019. Αντίστοιχα οι εκτιμώμενες απαιτήσεις της αγοράς για ημιαγωγούς και επίπεδες οθόνες

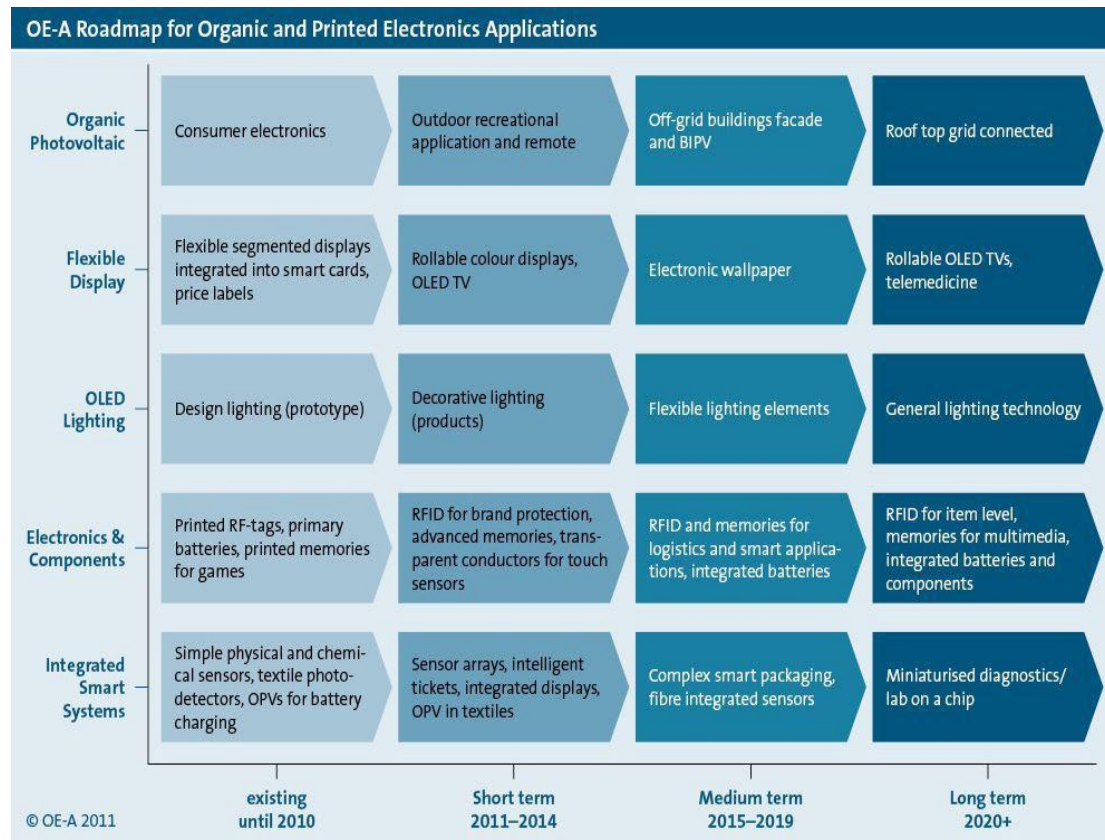


Σχήμα 7: Κατανομή της παγκόσμιας αγοράς για τα οργανικά και τυπωμένα ηλεκτρονικά(πηγή ID-techEx)

Από τους παραπάνω πίνακες μπορούμε να δούμε ότι 3 από τις κύριες εφαρμογές των οργανικών ηλεκτρονικών είναι οι οθόνες , οι συσκευές φωτισμού και τα φωτοβολταϊκά.

Application Area	Market advantages of Organic Electronics	Competitive Technologies
Displays	OLEDs currently in use for low end displays in cell phones/MP3 player. However, the main opportunity is in high quality television screens that can be produced for lower costs than current generation of LCD and CRT televisions. Flexible displays would almost certainly require an OLED solution	Mostly competition from LCD displays, which is a very entrenched technology
Backplanes	Not usually seen as an immediate prospect for organic electronics, but a potential market as organic transistor technology evolves. The advantage would be low materials and production cost	Active-matrix backplanes based on amorphous silicon current dominant technology for LCD
RFIDs	Printed RFIDs using organic semiconductors are considered by industry opinion makers as a viable means to lower cost of RFIDs to a price point where they could compete with bar codes	Silicon based RFID is a dominant technology
Photovoltaics	Organic PV would be a low-cost, lightweight and printable solution that would be particularly applicable to rooftop panels and novel applications such as smart fabrics	Organic PV is just one of a number of thin film PV approaches, some of which are already well established
Lighting	Novel general illumination and other products possible including flexible lighting products. Low power consumption and long-lasting	Almost all lighting technologies would be competitive and will often be less expensive (but with higher power consumption)
Computer memory	Organic computer memories could be created by the same process as RFIDs, smart cards and other disposable electronics	Some kind of polymer/organic memory would seem to be necessary for disposable electronics. But mainstream computing does not look like it will adopt
Sensors	Opportunity to create low-cost sensors for smart packaging, embedded computing, etc.	Numerous technologies evolving for nanosensors of various kinds.

Σχήμα 8: Σύνοψη και σύγκριση της αγοράς οργανικών ηλεκτρονικών και αντίπαλες τεχνολογίες



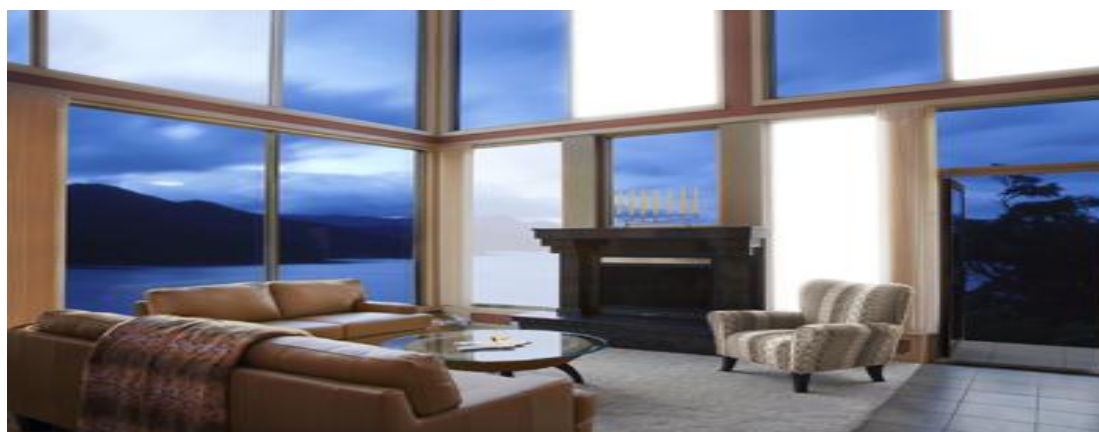
Σχήμα 9: Roadmap των οργανικών ηλεκτρονικών

Τα οργανικά και τυπωμένα ηλεκτρονικά είναι μια πολύ σημαντική τεχνολογία που θα έχει μεγάλο αντίκτυπο στις περισσότερες επιχειρηματικές δραστηριότητες. Τομείς όπως οι εκδόσεις, η ασφάλεια, ο χώρος της υγείας, η αυτοκίνηση, η διαχείριση αγαθών για τον καταναλωτή έχουν αρχίσει να επηρεάζονται είδη.

1.3 Βασικές εφαρμογές και προοπτικές

1.3.1 OLED

Μια πραγματικά νέα τεχνολογία φωτισμού αναδύεται με βάση την τεχνολογία OLED. Ο φωτισμός αποτελεί μια από τις κύριες εφαρμογές της τεχνολογίας των οργανικών ηλεκτρονικών. Η παγκόσμια αγορά γενικού φωτισμού φτάνει τα 60 δισεκατομμύρια ευρώ και αποτελείται από λάμπες, τα ηλεκτρονικά τους, τα συστήματα ελέγχου και τα συστήματα φωτισμού. Η Ευρώπη είναι στην κορυφή της αγοράς αυτής με 150.000 εργαζομένους σε πολλές χιλιάδες εταιρείες που εργάζονται πάνω σε αυτό τον τομέα.



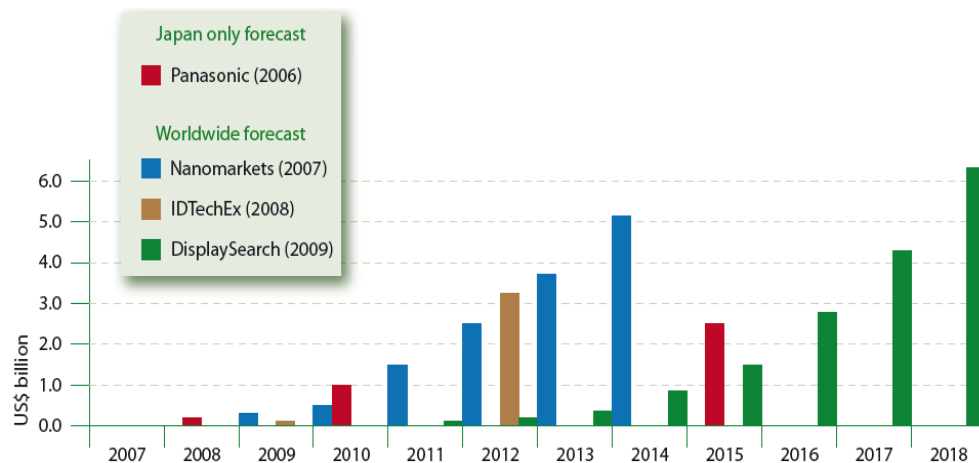
Εικόνα 4: Οικιακός φωτισμός (πηγή Osram)

Οι συσκευές που χρησιμοποιούν αυτή την τεχνολογία χρειάζονται λιγότερη ενέργεια σε σχέση με τα συμβατικά φωτιστικά, ανέχονται περισσότερη κακομεταχείριση όπως συνεχόμενα ανοιγοκλεισίματα, μπορούν να αποδώσουν επακριβώς το μήκος κύματος φωτός που χρειαζόμαστε και φυσικά έχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Επίσης κατά την παραγωγή τους απαιτούν πολύ λιγότερη ενέργεια, αποφεύγεται η χρήση τοξικών ουσιών όπως ο υδράργυρος και τέλος μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους μπορούν να ανακυκλωθούν. Ακόμα μπορούν να λειτουργούν με χαμηλή τάση συνεχούς ρεύματος, παρέχουν μεγάλης επιφάνειας διάχυτο φωτισμό και είναι ιδανικά για αντικατάσταση των λαμπτήρων φθορισμού. Ο φωτισμός είναι υπεύθυνος για το 20% της ενέργειας που καταναλώνεται στα σπίτια και για το 50% στα γραφεία. Η ανερχόμενη τεχνολογία των πολυμερών μπορεί να μας αποδώσει φως πολύ πιο αποδοτικά και με πολύ μικρότερο αντίκτυπο για το περιβάλλον. Η αγορά για τον φωτισμό OLED άνοιξε το 2008 με την εισαγωγή της πρώτης λάμπα OLED από τον ευρωπαϊκό όμιλο OSRAM και Ingo Maurer



Εικόνα 5: Το πρώτο φωτιστικό γραφείου OLED "Early future"(Osram & Ingo Mauer)

Από τότε έχουν παρουσιαστεί πολλά προϊόντα επίδειξης τεχνολογίας από εταιρείες όπως η Philips τα οποία έχουν σαν σκοπό προϊόντα φωτισμού για το κοντινό μέλλον. Οι έρευνες της αγοράς προβλέπουν ένα πολύ μεγάλο μερίδιο για τον φωτισμό OLED της τάξεως των 4 δισεκατομμυρίων ευρώ μέχρι το 2015 (περίπου το 5% της παγκόσμιας αγοράς φωτισμού).

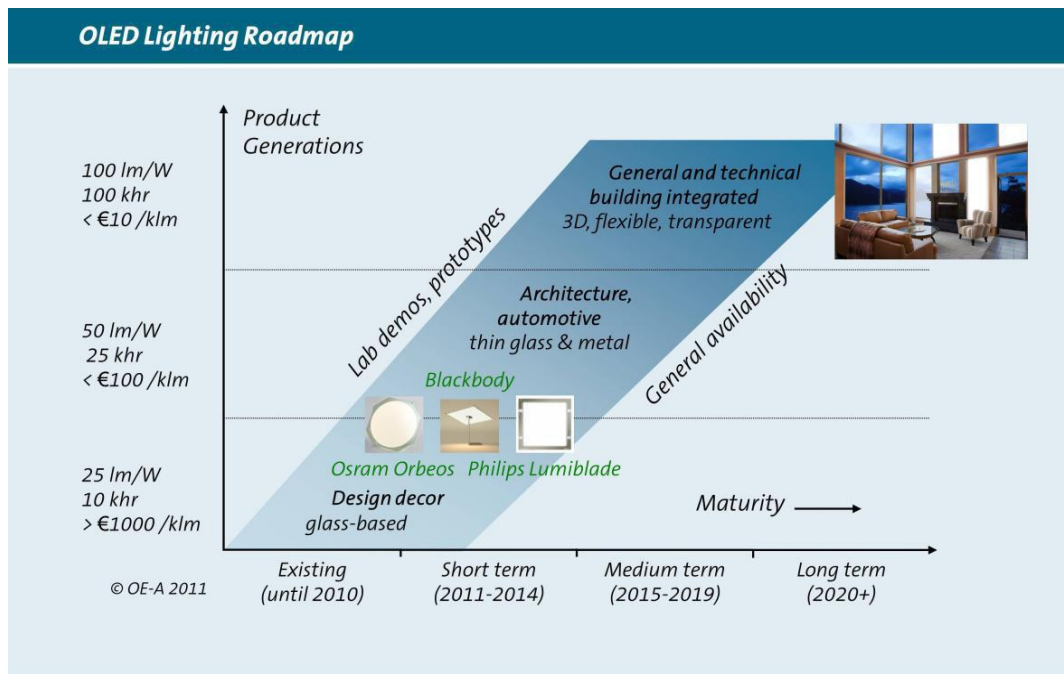


Σχήμα 10: Επισκόπηση της αγοράς φωτισμού OLED από διαφορετικές εταιρείες.

Ο φωτισμός OLED μακροπρόθεσμα υπόσχεται καινοτόμα χαρακτηριστικά, όπως μεγάλης έκτασης φωτιστικά πάνελ που λόγω της μεγάλης επιφάνειας διαχέουν το φως πιο εύκολα, ευκαμψία, υψηλή απόδοση, δυνατότητα μεταβολής της φωτεινότητας αλλά και του χρώματος τους. Οι δυνατότητες αυτές αναμένεται να δημιουργήσουν νέες εφαρμογές για το φωτισμό. Για παράδειγμα, ειδικός φωτισμός για τονισμό των χαρακτηριστικών ενός προϊόντος και δημιουργία ειδικών εφέ (π.χ πάνω στην σχεδιαστική γραμμή ενός αυτοκινήτου) το οποίο όμως δεν έχει να κάνει αλλά και δεν θεωρείται φωτισμός χώρου. Οι τωρινές τεχνολογίες φωτισμού (πυρακτώσεως, φθορισμού, αλογόνου κ.τ.λ.) φυσικά και αποτελούν ένα ισχυρό ανταγωνισμό, και για το κοντινό μέλλον τα OLED δεν θα μπορούν να τις ανταγωνιστούν άμεσα.

Generation	Product Description	Market	Market availability
1	Single Tile/Module (with connector), on glass, low efficacy 10-20 lm/W, 100cm ²	Design Lighting (limited series)	2010-11
2	Panel (with controls), high cross-array homogeneity, 30 lm/W, 1,000cm ²	Decorative Lighting (representative area)	2012
3	Light tile, high efficacy >50 lm/W, low lumen cost, 25,000 hours lifetime	Illumination, General Lighting	2014+
4	Flexible thin lighting elements, <<1mm thickness, plastic, metal substrate	Architecture, Signage, Automotive	2015+

Σχήμα 11: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών OLED και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



Σχήμα 12: OLED Roadmap

1.3.2 OPVC

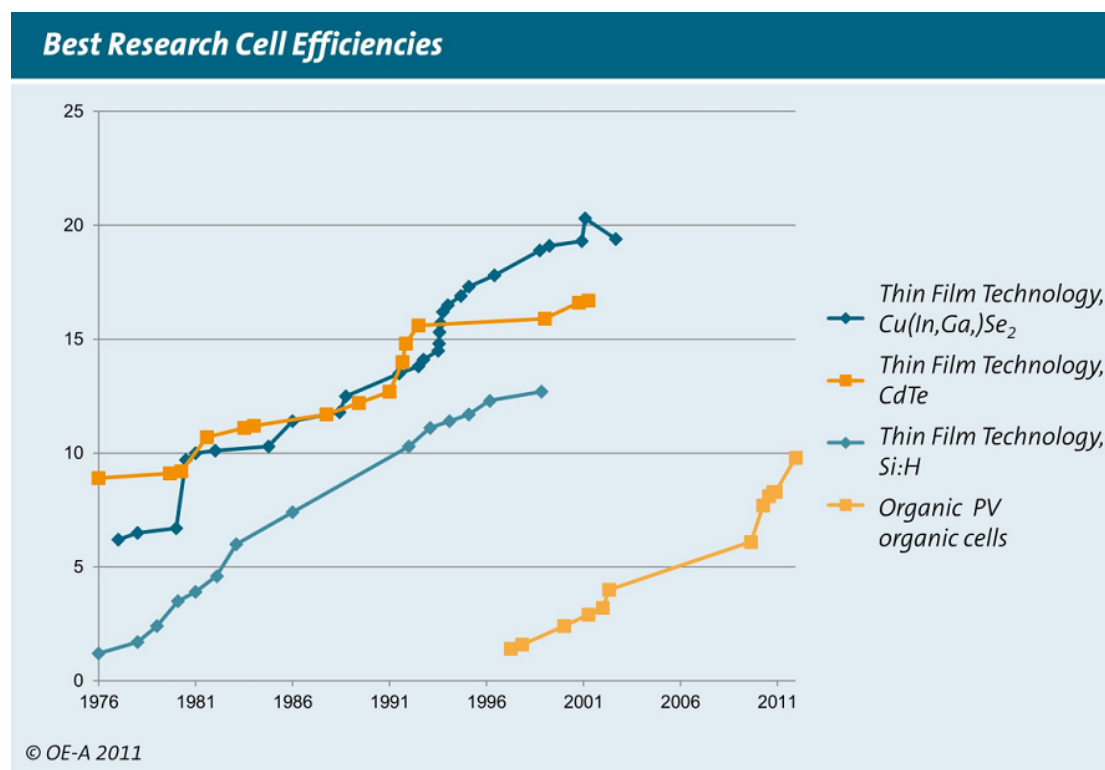
Τα οργανικά φωτοβολταικά αποτελούν την πιο μοντέρνα από τις τωρινές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με ένα αναμενόμενο μερίδιο αγοράς της τάξεως των 7 δισεκατομμυρίων ευρώ το 2023 , και με κόστη παραγωγής 40Cent/Wp έχουν την δυναμική να γίνουν μια σημαντική αλλά και προσιτή εναλλακτική για πράσινη ενέργεια. Τα κύρια οφέλη από την χρήση οργανικών φωτοβολταικών είναι τα χαμηλά κόστη παραγωγής, το χαμηλό βάρος , ομογενοποιημένη διαφάνεια και ευκαμψία .Ακόμα για την παραγωγή τους χρειάζονται τεχνικές με μικρό κόστος σε υλικά και ενέργεια και δεν χρησιμοποιούνται τοξικά υλικά. Με τις μοναδικές τους ιδιότητες και τις προοπτικές για πολύ χαμηλά κόστη παραγωγής επιτρέπουν την ανάπτυξη νέων εφαρμογών π.χ τα BIPV(Building Integrated Photovoltaics). Εύκαμπτες dye sensitized titania συσκευές είναι διαθέσιμες στην αγορά από το 2007 , ενώ εύκαμπτες συσκευές OPV είναι εμπορικά διαθέσιμες από το 2009 σε panel που κυμαίνονται έως τώρα(2012) από 1-28watt. Τα πρώτα προϊόντα που είχαν ενσωματωμένες OPV διατάξεις είναι εμπορικά διαθέσιμα από το 2010 και κυρίως αφορούν συσκευές χαμηλής κατανάλωσης για παράδειγμα φορητούς ηλιακούς φορτιστές για μπαταρίες κινητών τηλεφώνων. Τα μεγέθη και οι επιδόσεις των οργανικών φωτοβολταικών αναμένεται να αυξηθούν ραγδαία στο κοντινό μέλλον φέρνοντας και την ανάλογη αύξηση στις πωλήσεις σε παγκόσμιο επίπεδο.



Εικόνα 6: Roll to Roll παραγωγή φωτοβολταικών(πηγή: Konarka)

Μέχρι το τέλος του 2012 αναμένεται να φτάσουν τα 3 δισεκατομμύρια και τα 8 δισεκατομμύρια το 2014. Η παγκόσμια αγορά φωτοβολταικών αναμένεται να φτάσει το εκπληκτικό ποσό των 100 δισεκατομμυρίων το 2050 και τα περισσότερα από αυτά αναμένονται να είναι από φωτοβολταικά μη βασισμένα στο πυρίτιο. Για να μπορέσουν τα OPV να αντικαταστήσουν τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας θα πρέπει γίνουν πιο αποδοτικά και να αυξήσουν την διάρκεια ζωής τους πολύ παραπάνω από τον στόχο του 10% αποδοσης-10 χρόνια διάρκεια ζωής που έχει τεθεί αυτήν την στιγμή από την

βιομηχανία. Τα OPV αναμένονται να διεισδύσουν σε αγορές που ήταν παραδοσιακά δύσκολο να χρησιμοποιηθούν τα PV.

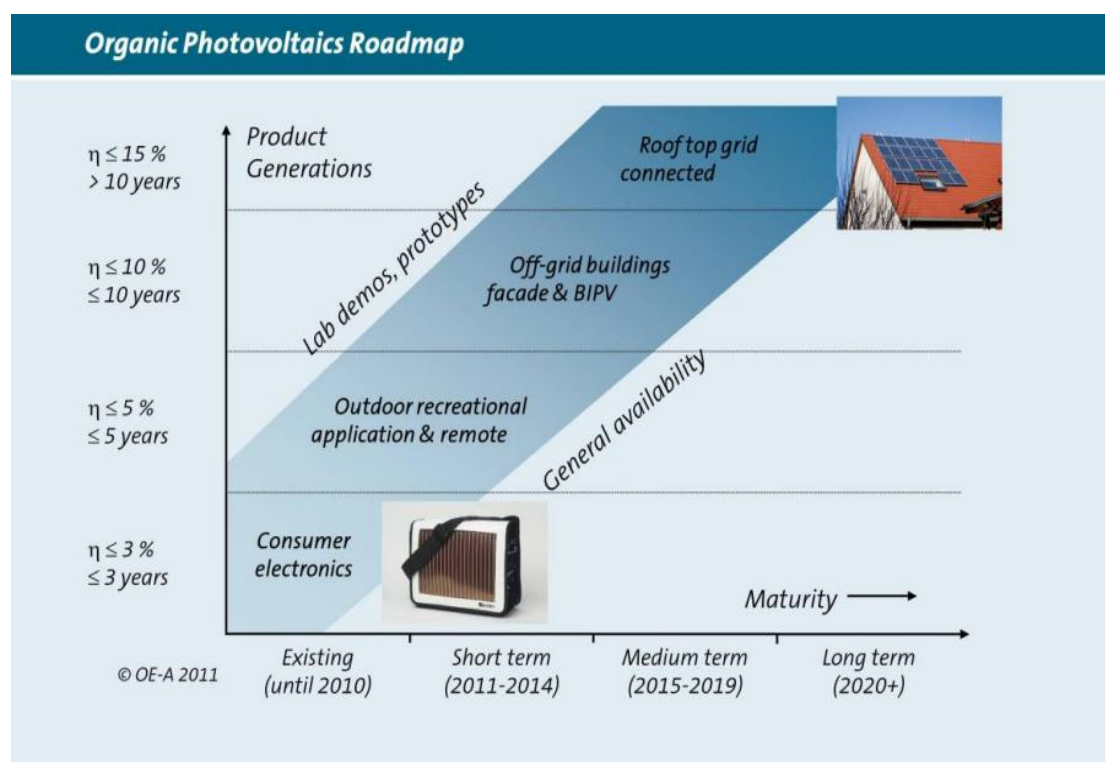


Σχήμα 13: Αυξανόμενες αποδόσεις των τεχνολογιών φωτοβολταϊκών

Η διαφάνεια τους είναι μια από τις παραμέτρους κλειδιά που αναμένεται να βοηθήσουν σε αυτό. Η NanoMarkets πιστεύει ότι τα BIPV (Building Integrated Photovoltaics) είναι ένας τομέας που θα πρέπει να εστιάσουν οι κατασκευαστές OPV. Ο λόγος είναι ότι κοινά τζάμια θα μπορούν να μετατραπούν σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ακόμα σε αντίθεση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά τα OPV μπορούν να παραχθούν σε διάφορους συνδυασμούς χρωμάτων κάτι που τα κάνει να ταιριάζουν πιο αρμονικά με τα κτίρια. Τέλος λόγω του χαμηλού βάρους, της ευκαμψίας τους και του χαμηλού πάχους δεν χρειάζονται ιδιαίτερες απαιτήσεις στην εγκατάστασή τους σε αντίθεση με τα ογκώδη βαριά και ευαίσθητα PV. Άλλος ένας τομέας που μοιάζει σχεδόν άπιαστος για ανόργανα φωτοβολταϊκά είναι αυτός της αυτοκίνησης. Στον συγκεκριμένο τομέα υπάρχουν απαιτήσεις για υλικά που θα μπορούν να ακολουθούν τις σχεδιαστικές γραμμές των αυτοκινήτων και παράλληλα θα πρέπει να έχουν τις απαραίτητες μηχανικές αντοχές. Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι όλες οι οργανικές συσκευές λεπτού φιλμ είναι πρακτικά άυθραστες.

Generation	Product Description	Market	Market availability
1	a) Flexible, low weight modules, product lifetime 1-2 years lower efficiency (2%)	Portable consumer electronics	2009
	b) Modules for low light indoor applications, intermediate efficiency, over 5 years lifetime	Consumer electronics, sensor battery replacement	2012
2	a) Flexible, PV modules with >10 W output, up to 5 years lifetime	Outdoor recreational application, remote, low load bearing and shading structures	2010
	b) Semitransparent/colored modules, inside facade or window glass, intermediate efficiency, above 10 years lifetime	Building integrated power generation.	2012
3	(Flexible), low weight modules, product lifetime above 10 years moderate efficiency	Off-grid power applications and building integrated	>2013
4	(Flexible), low weight modules, product lifetime >20 years, efficiencies above 19%	Rooftop grid connected (residential), power generation	>2015

Σχήμα 14: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών οργανικών φωτοβολταϊκών και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



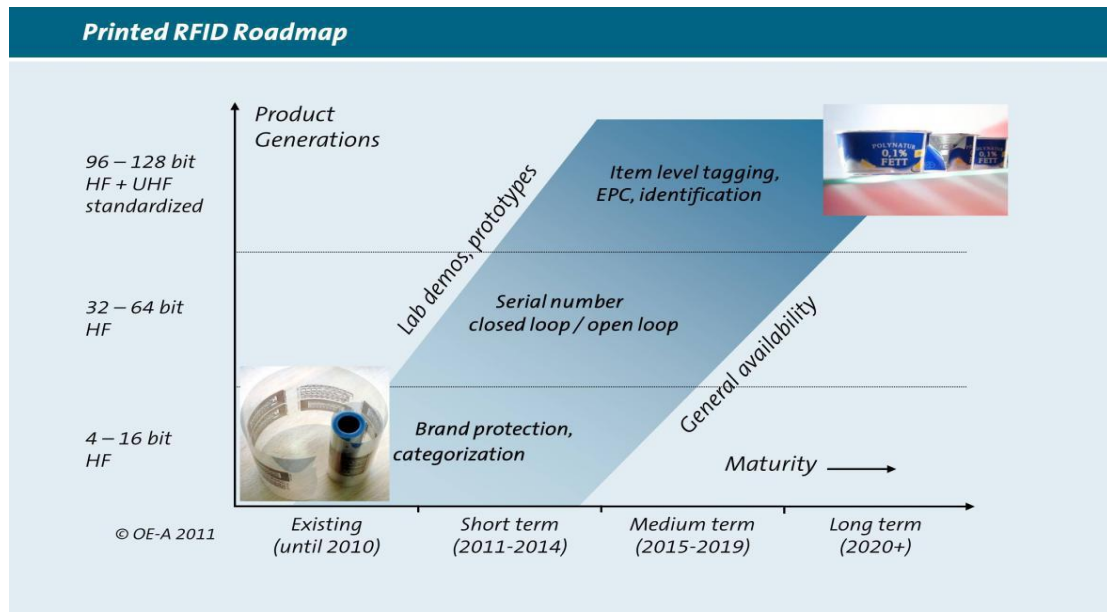
Σχήμα 15: OPVC ROADMAP

1.3.3 ORFID

Τα οργανικά υλικά μας δίνουν την ικανότητα να εκτυπώνουμε βασικά ηλεκτρονικά στοιχεία (δίοδοι, τρανζίστορ, αντιστάσεις, πυκνωτές και να τα συνδυάζουμε για δημιουργία βασικών κυκλωμάτων με πολύ χαμηλό κόστος ανοίγοντας ένα πλούτο ευκαιριών στην αγορά των ηλεκτρονικών. Η τεχνολογία των RFID είναι μια καλά καθιερωμένη τεχνολογία για την μετάδοση πληροφορίας από ένα πομποδέκτη σε ένα αναγνώστη και μπορούμε να την βρούμε σε αμέτρητες εφαρμογές στις μέρες μας. Το μειονέκτημα χρησιμοποίησης RFID tag από πυρίτιο έγκειται στο "υψηλό" κόστος που αυτά έχουν, αναλογικά πάντα με το κόστος του προϊόντος που τοποθετούνται. Για αυτό το λόγο η μαζική χρήση τους σε προϊόντα χαμηλού κόστους θεωρείται απαγορευτική. Αυτό έρχεται να αλλάξει με τα ORFID καθώς τα τελευταία μπορούν να παραχθούν πιο μαζικά και με χαμηλότερα κόστη. Ο τελικός στόχος είναι να έχουμε "ηλεκτρονική ταυτότητα" για κάθε προϊόν που παράγεται καθώς το κόστος των ORFID αναμένεται να γίνει αμελητέο. Παρόλο που τα ORFID δεν έχουν τις ίδιες δυνατότητες ακόμα με τα RFID πυριτίου μακροπρόθεσμα αναμένεται να τα αντικαταστήσουν τελείως. Το 2010 η IMEC έδειξε ότι ένας μέγιστος ρυθμός δεδομένων της τάξεως των 50kbit/s για ένα 8 bit RFID ήταν επιτεύξιμος. Την ίδια χρονιά το πανεπιστήμιο του Sunchon παρουσίασε ένα 16bit RFID που όλα τα μέρη του είχαν δημιουργηθεί με μεθόδους εκτύπωσης. Αυτή την στιγμή όλες οι εταιρείες και διεθνή ινστιτούτα δουλεύουν για να αυξήσουν την μνήμη και το ρυθμό μετάδοσης για τα υψηλής συχνότητας RFID tags (στα 13.56 Mhz) και έχουν θέσει σαν στόχο την δημιουργία ενός εμπορικά διαθέσιμου UHF RFID (στα 800-900Mhz) μέσα στα επόμενα 5 χρόνια. Φυσικά λόγω του ότι η τεχνολογία των ORFID βρίσκεται ακόμα σε πολύ ανώριμο στάδιο οι πρώτες συσκευές θα αφορούν απλές εφαρμογές όπως αντικλεπτικά συστήματα καθώς θα υστερούν σε μνήμη, ρυθμούς δεδομένων και απόσταση ανάγνωσης σε σχέση με τα RFID πυριτίου.

Generation	Product Description	Market	Market availability
1	4-16 bit ROM, HF	brand protection, categorization	2014
2	32 bit ROM, HF	serial number, closed loop	2016
3	64 bit WORM, HF	serial number, open loop	2018
4	96 - 128 bit R/W, HF	printed EPC, HF	2020
5	128 bit R/W, UHF	printed EPC, UHF	2022

Σχήμα 16: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών RFID και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



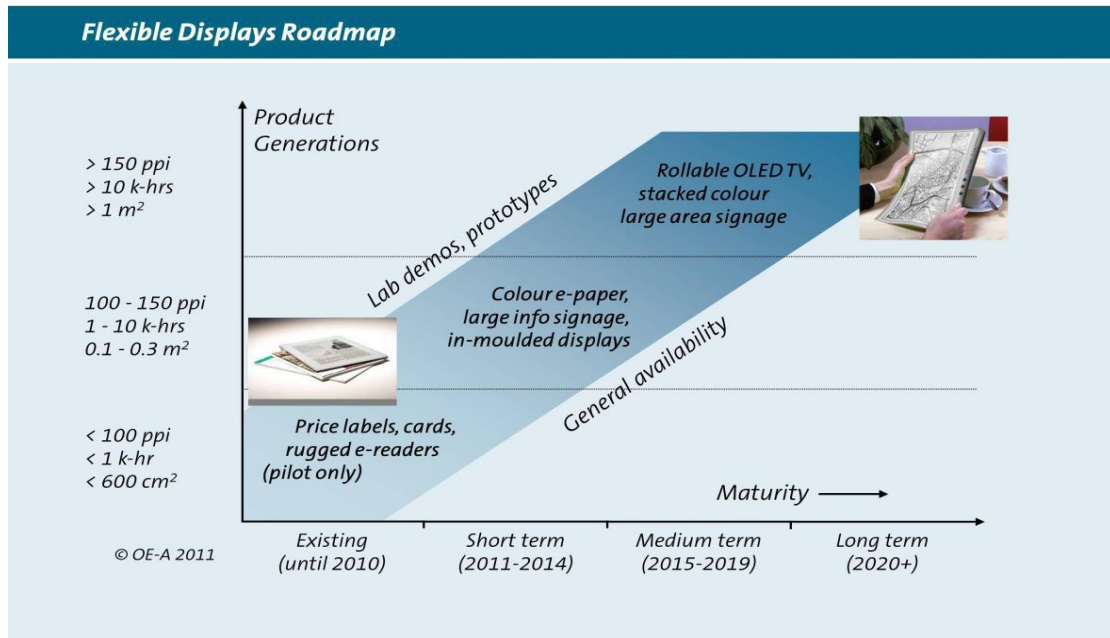
Σχήμα 17: RFID RoadMap

1.3.4 Οθόνες OLED

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας οθονών υγρών κρυστάλλων σε τόσα διαφορετικά format , από μικρές οθόνες κινητών μέχρι μεγάλες επίπεδες οθόνες τηλεοράσεων δείχνει την απαίτηση της αγοράς για πρόσβαση στην οπτική πληροφορία πιο εύκολα και με καλύτερη ποιότητα. Τεχνολογίες όπως τα OLED ανοίγουν νέους δρόμους για μία ακόμα πιο διαδεδομένη αγορά. Η εμπορευματοποίηση των οργανικών οθονών ειδικότερα για τα μικρά format αναπτύσσεται με ρυθμούς της τάξεως του 37% κάθε χρόνο. Η συνολική αγορά επίπεδων οθονών θα συνεχίσει να είναι μια αγορά μεγαλύτερη των 100 δισεκατομμυρίων ευρώ και θα παραμείνει σταθερή και μετά το 2015 παρόλη την γενικότερη κρίση στην οικονομία. Κατά την διάρκεια της περιόδου αυτής προβλέπεται η αγορά των OLED να αυξηθεί ραγδαία καθώς η τεχνολογία ωριμάζει και τα κόστη παραγωγής μειώνονται. Οι κύριοι λόγοι αυτής της ραγδαίας ανάπτυξης είναι η πολύ χαμηλή κατανάλωση σε ενέργεια των OLED και η δυνατότητα παραγωγής ελαφρών και λεπτών (λόγω μειωμένων αριθμών Layer και εξαρτημάτων σε σύγκριση με τις οθόνες LCD) οθονών υψηλής ποιότητας. Αναμένεται μακροπρόθεσμα από το 2017 και μετά, όσο τα εύκαμπτα φιλμ , τα οργανικά τρανζίστορ και οι τεχνολογίες αισθητήρων γίνουν πιο εξελιγμένες, νέες αγορές για εύκαμπτες πλήρως οργανικές και διαδραστικές οθόνες να δημιουργηθούν.

Use - information			
Generation	Product Description	Market	Market availability
1	Electrophoretic price label display 2" diagonal, flexible, segmented and roll-to-roll manufactured	Retail	2010
2	Smart card with matrix alphanumeric display, 10 letters, ECD or EPD	Consumer	2011
2	Conformal auto dashboard info display	Automotive	2013
3	Centrally updated train/subway timetable, A2, B/W, no grey scale, >100 ppi	Public information	2015
4	Advertising poster, reflective, 4 bit color, A2, 50 (75) ppi, > 5 Hz frame rate	Advertising/retail/decoration	2018
Use - reading			
Generation	Product description	Market	Market availability
1	B&W unbreakable e-reader with 4bit grey-scale, A4, >100 ppi	Consumer Electronics	2013
2	Color electrophoretic e-reader, A4, limited refresh rate, some flexibility - UXGA & RGB, 4-bit	Consumer Electronics	2014
3	Color reflective e-reader, A5, 4 bit grey scale, rollable, > 20 frames/s, > 150 ppi	Consumer Electronics	2016
Use - entertainment/multimedia			
Generation	Product description	Market	Market availability
3	Rollable full color OLED video display, A5, for mobile electronics, XGA	Communication	2017
5	Rollable full color large screen HD (FHD) OLED TV WXGA, WRGB	Consumer Electronics	2021

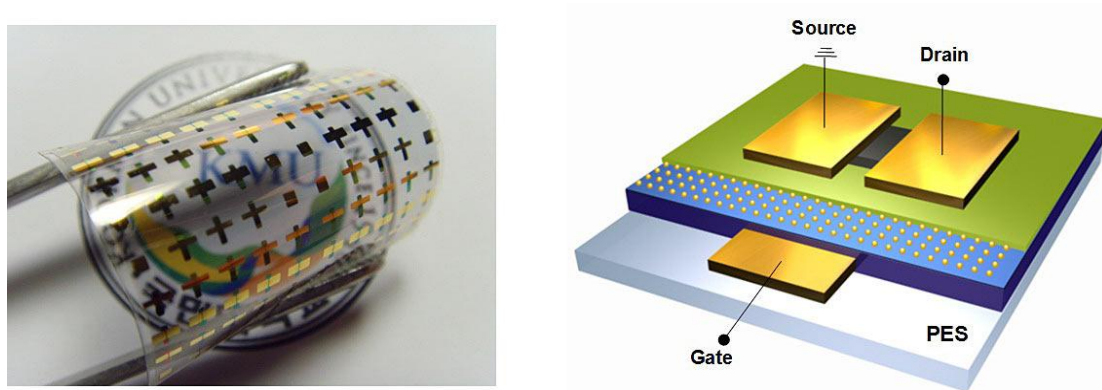
Σχήμα 18: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών εύκαμπτων οθονών και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



Σχήμα 19: Organic Flexible Displays Roadmap

1.3.5 Τυπωμένες Μνήμες

Οι τυπωμένες μνήμες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Σε κάθε εφαρμογή που ο χρήστης πρέπει να αποθηκεύσει κάποια δεδομένα υπάρχει και η ανάγκη για μνήμη. Αυτή την στιγμή έχει επιτευχθεί η δημιουργία NV-RAM (non Volatile RAM) γεγονός εξαιρετικά σημαντικό καθώς στα τυπωμένα ηλεκτρονικά καθώς πολλές εφαρμογές δεν έχουν κάποια πηγή ενέργειας. Η ανάγκη να μην χάνουμε την πληροφορία όταν δεν υπάρχει πηγή ενέργειας σημαίνει αναγκαστικά ότι πρέπει να γίνεται χρήση NV-RAM.



Εικόνα 7: Εύκαμπτη μνήμη(πηγή physorg.com)

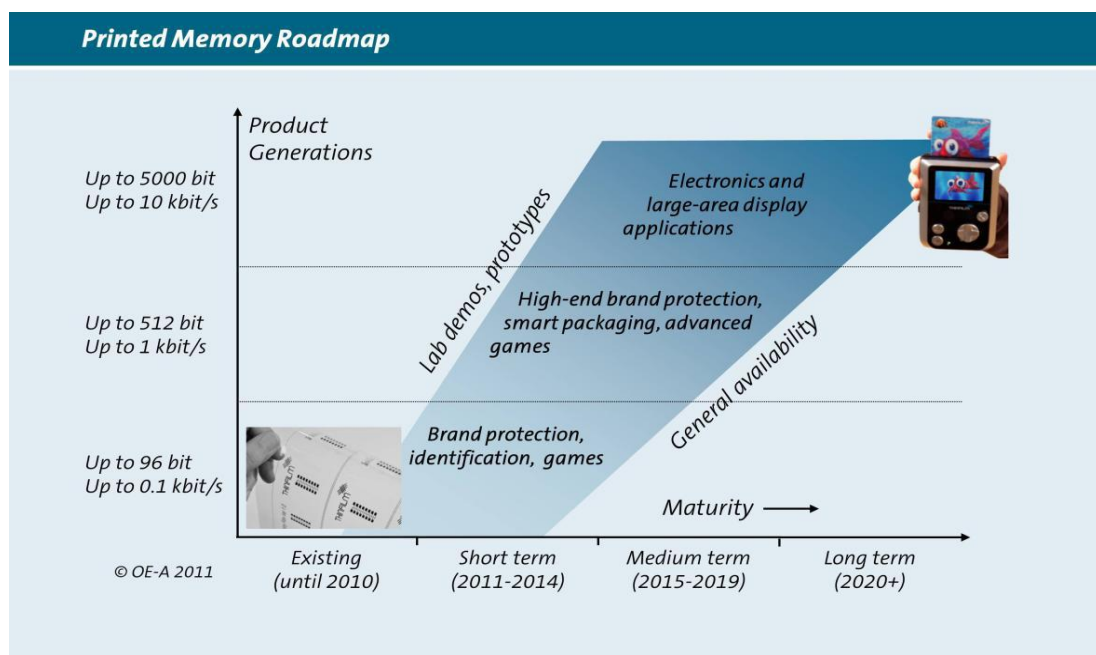
Μία τέτοια εφαρμογή είναι τα ORFID τα οποία συνήθως έχουν απαίτηση να αποθηκεύουν από 100-1000bits πληροφορίας και παράλληλα πρέπει το κόστος να κρατιέται σε χαμηλά επίπεδα. Ανάλογα με την τελική εφαρμογή για ένα RFID θα γίνει χρήση ROM, WORM ή NV μνήμης.

Η πρώτη εφαρμογή που έκανε χρήση οργανικής ROM μνήμης ήταν ένα ηλεκτρονικό παιδικό παιχνίδι που έκανε χρήση διαφόρων καρτών και κατασκευαζόταν από την γερμανική εταιρεία "Printed Systems". Η σουηδική εταιρεία Acreo έκανε επίδειξη της δικιάς της e-ID εφαρμογής που είχε σαν βάση της μια μνήμη WORM. Στις αρχές του 2008 η Aero ανακοίνωσε ότι στοχεύει στην αγορά αντικλεπτικών συστημάτων. Η εταιρεία "Thin Film" από την Νορβηγία έκανε επίδειξη το 2006 μίας NV-μνήμης και το 2009 ήταν η πρώτη εταιρεία στον κόσμο που παρήγαγε μνήμες βασισμένες στα πολυμερή χρησιμοποιώντας τεχνικές Roll to Roll. Το 2010 η VTT(Φιλανδία) και η Stora Enso(Σουηδία) ανέπτυξαν μια μνήμη WORM για εφαρμογές smart packaging στον φαρμακευτικό τομέα.

Καθώς η τεχνολογία ωριμάζει ο μακροπρόθεσμος οδικός χάρτης υποθέτει ότι πολλά από τα προβλήματα που υπάρχουν σήμερα θα επιλυθούν και θα επιτύχουμε να έχουμε μνήμες μεγάλης χωρητικότητας, με πολύ χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις ώστε να μπορούν να χρησιμοποιούνται ακόμα και σε εφαρμογές μίας χρήσεως.

Generation	Product Description	Market	General Availability
1	Small ROM or WORM - Write Once Read Many Memory	ID marking, toys, brand protection	2008
2	Small NV-RAM - Non-Volatile Random Access Memory	ID marking, toys, brand protection	2009
3	Medium WORM	High end brand protection	2010
4	Medium NV-RAM with printed circuitry	Toys, marketing	2012
5	Medium NV-RAM with printed circuit and RF	Toys, sensors, logistics, smart packaging, marketing	2014
6	Memory integrated into an EPC tag	ID marking, brand protection	2018
7	Large WORM	Multimedia, sensing	2020
8	Large NV-RAM	Consumer electronics	2022

Σχήμα 20: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών τυπωμένων μνημών και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



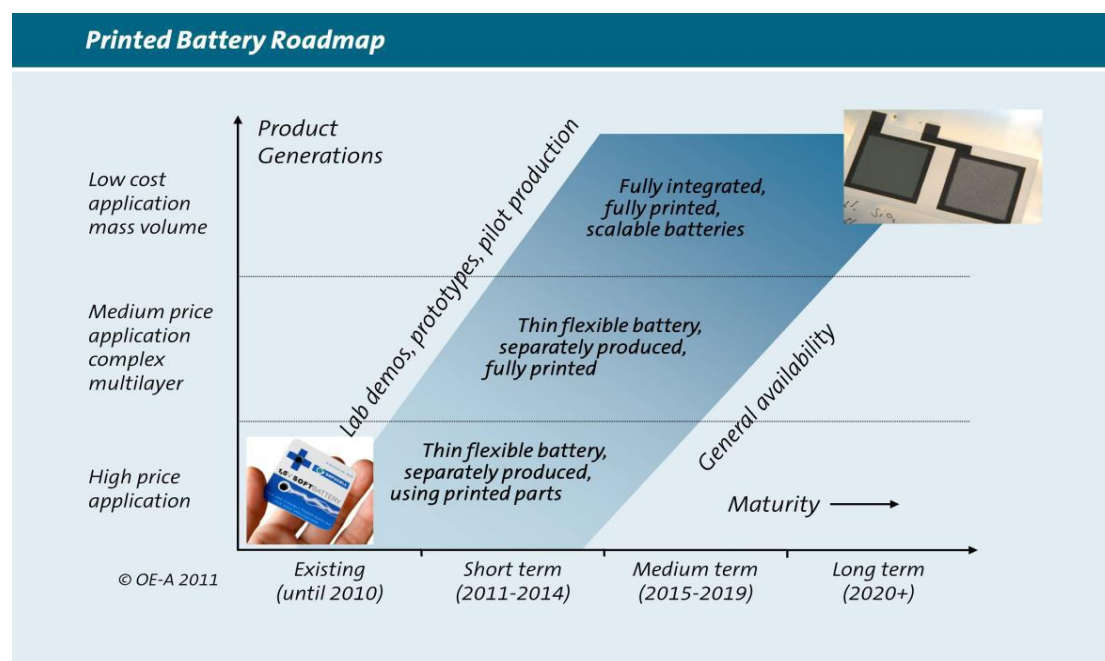
Σχήμα 21: Organic Memory Roadmap

1.3.6 Τυπωμένες μπαταρίες

Οι πιο πολλές εφαρμογές των οργανικών ηλεκτρονικών έχουν σαν στόχο φορητές συσκευές όπου φυσικά σε αυτές η πηγή ενέργειας παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο. Σήμερα ήδη μπορούμε να βρούμε μια μεγάλη ποικιλία τυπωμένων εύκαμπτων μπαταριών. Το μεγάλο μειονέκτημα είναι ότι αυτές οι μπαταρίες έχουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα. Από την άλλη οι παραδοσιακές μπαταρίες συνήθως φιλοξενούνται μέσα σε μεταλλικά άκαμπτα περιβλήματα κάτι που περιορίζει τις δυνατότητες για ενσωμάτωση με άλλες οργανικές συσκευές. Για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά η ευκαμψία έχει ύψιστη σημασία για αυτό και η ανάπτυξη καλύτερων εύκαμπτων οργανικών μπαταριών κρίνεται αναγκαία. Στόχος είναι μέχρι το 2020 να υπάρχει η δυνατότητα για πλήρη ενσωμάτωση τυπωμένων οργανικών μπαταριών μέσα στα προϊόντα.

Generation	Product description	Market	Market availability
1	Thin flexible battery, separately produced, using printed parts	Smart card, ID card, cash card	2014
2	Thin flexible battery, separately produced, fully printed	Sensors, smart packaging, health monitoring, medical patches	2019
3	Fully integrated battery	Advertisement, greeting cards, smart packaging	2022

Σχήμα 22: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών τυπωμένων μπαταριών και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



Σχήμα 23: Roadmap τυπωμένων μπαταριών

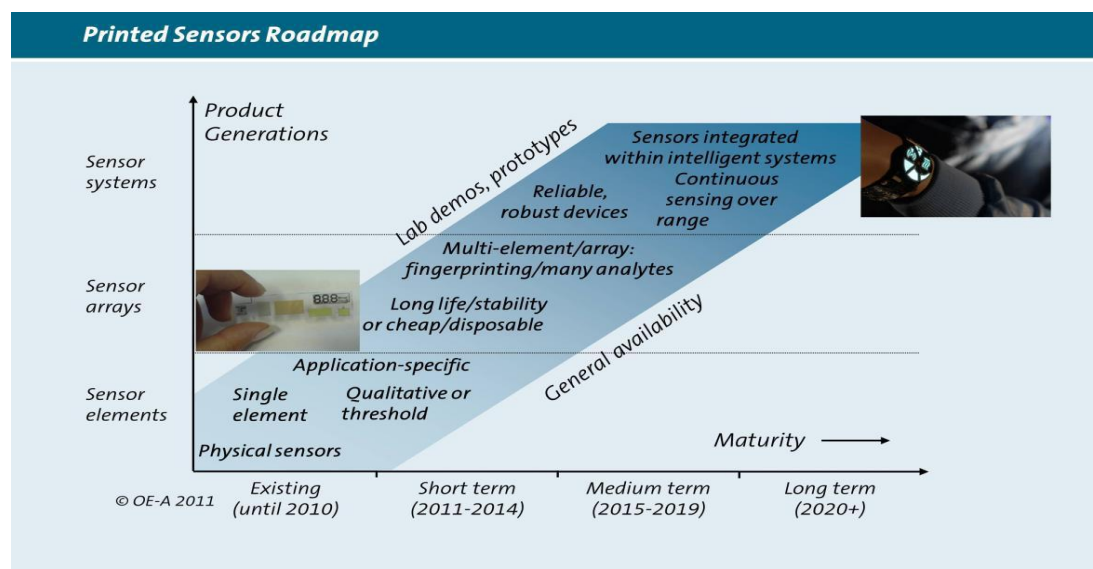
1.3.7 Αισθητήρες

Οι αισθητήρες είναι οι τρόποι μέσω των οποίων μπορούμε να ανιχνεύσουμε το περιβάλλον μας. Για την τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών αποτελούν ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της έρευνας. Οι βασικές παράμετροι που αυτοί εστιάζονται είναι:

- Χρόνος ζωής(η ευστάθεια των υλικών θεωρείται κρίσιμη για να μην έχουμε λανθασμένες μετρήσεις)
- Αξιοπιστία(οι μετρήσεις πρέπει να έχουν κάποια συγκεκριμένη ακρίβεια για να θεωρούνται αξιόπιστες)
- Κόστος(πρέπει οι αισθητήρες να ωφεληθούν από το μεγάλο πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους που τα οργανικά υλικά παρουσιάζουν)
- Ενσωμάτωση(θα πρέπει να γίνει εύκολο οι αισθητήρες να μπορούν να ενσωματώνονται σαν σύνολο με άλλα οργανικά συστήματα)
- Ευαισθησία (Μια παράμετρος κλειδί για συσκευές ανίχνευσης καθώς το πόσα εύκολα δέχεται εξωτερικά ερεθίσματα ένα αισθητήρας επηρεάζει άλλες παραμέτρους όπως το δείκτη SNR)

Product Description	Market availability
Optical sensor (OLED/Organic photodiode)	2009
Physical sensors for pressure, temperature, strain and arrays	2010
Single use, potentiometric yes/no chemical sensor	2010
Single use, amperometric biosensor, with multiple test levels	2014
Continuous analog chemical monitoring	2016
Sensitive single use analog biosensor	2018

Σχήμα 24: Περιγραφή των διαφορετικών γενεών αισθητήρων και οι κυριότερες εξελίξεις στις αγορές που αναμένονται μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα



Σχήμα 25: Organic Sensors Roadmap

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

Κεφάλαιο 2^ο Βασικοί Μηχανισμοί

Ως γνωστό μια από τις δυσκολίες που έχουν τα οργανικά ηλεκτρονικά είναι ότι συνδυάζουν πολλούς τομείς της επιστήμης (φυσική, χημεία, ηλεκτρονική). Αυτό σημαίνει ότι για να κατανοήσει κάποιος έστω και απλοϊκά την λειτουργία τους θα πρέπει να έχει κάποιες βασικές γνώσεις τις οποίες θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε σε αυτό το κεφάλαιο συνοπτικά.

2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Ξεκινώντας να απαντάμε σε μερικά θεμελιώδη ερωτήματα σκόπιμο είναι να αναφέρουμε τι είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μια αμοιβαία (αλληλοεξαρτώμενη με άλλες τιμές) ποσότητα, η οποία μετρά την ικανότητα ενός υλικού να άγει ηλεκτρικό ρεύμα και αντιπροσωπεύεται από το ελληνικό γράμμα «σ». Μονάδα μέτρησης της είναι το ($S \cdot m^{-1}$) Siemens ανά μέτρο.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Όπου ρ : η αντίσταση μετρούμενη σε Ω ανά εκατοστό (στο SI είναι Ω ανά μέτρο)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα καθορίζεται από το Νόμο του Ohm

$$V = R \cdot I$$

Όπου:

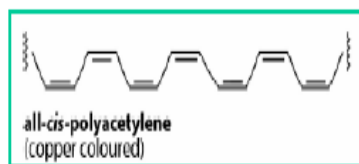
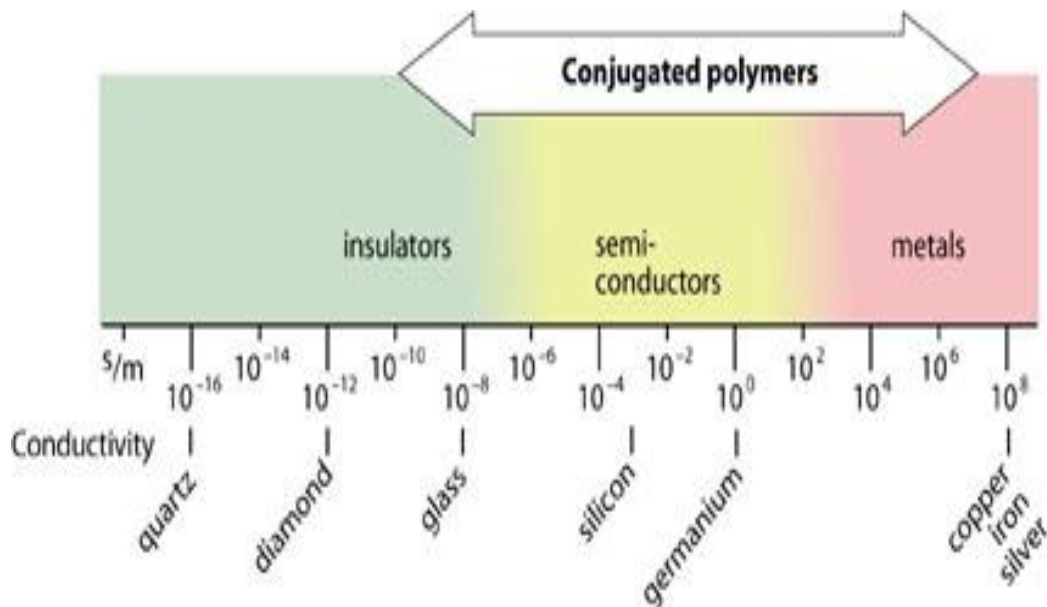
- I είναι το ηλεκτρικό ρεύμα (μετρούμενο σε Ampere) που περνάει μέσα από μια αντίσταση
- R η αντίσταση (μετρούμενη σε Ohm, Ω)
- V είναι η πτώση τάσης στα άκρα της αντίστασης

Δεν υπακούουν όμως όλα τα υλικά στον Νόμο του Ohm. Αέρια, σωλήνες κενού ημιαγωγοί και γενικά όλοι οι μονοδιάστατοι αγωγοί αποκλίνουν από το νόμο του Ohm.

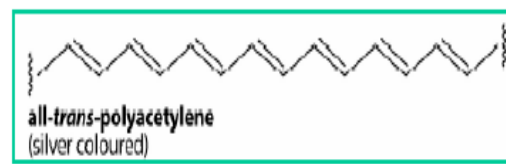
Το αντίστροφο της αντίστασης (R^{-1}) ονομάζεται αγωγιμότητα.

Τα υλικά που υπακούουν στον νόμο του Ohm η αντίσταση τους είναι ανάλογη με το μήκος L του δείγματος και αντιστρόφως ανάλογο με το εμβαδό της διατομής του υλικού.

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A}$$



Conductivity: 1.7×10^{-7} S/m



4.4×10^{-3} S/m

Σχήμα 26: Η αγωγιμότητα των αγώγιμων πολυμερών συγκρινόμενη με αυτή άλλων υλικών. Από κρυστάλλους quartz (μονωτές) μέχρι τον χαλκό (αγωγός). Τα πολυμερή μπορούν να έχουν αγωγιμότητες αντίστοιχες με αυτές των ημιαγωγών.

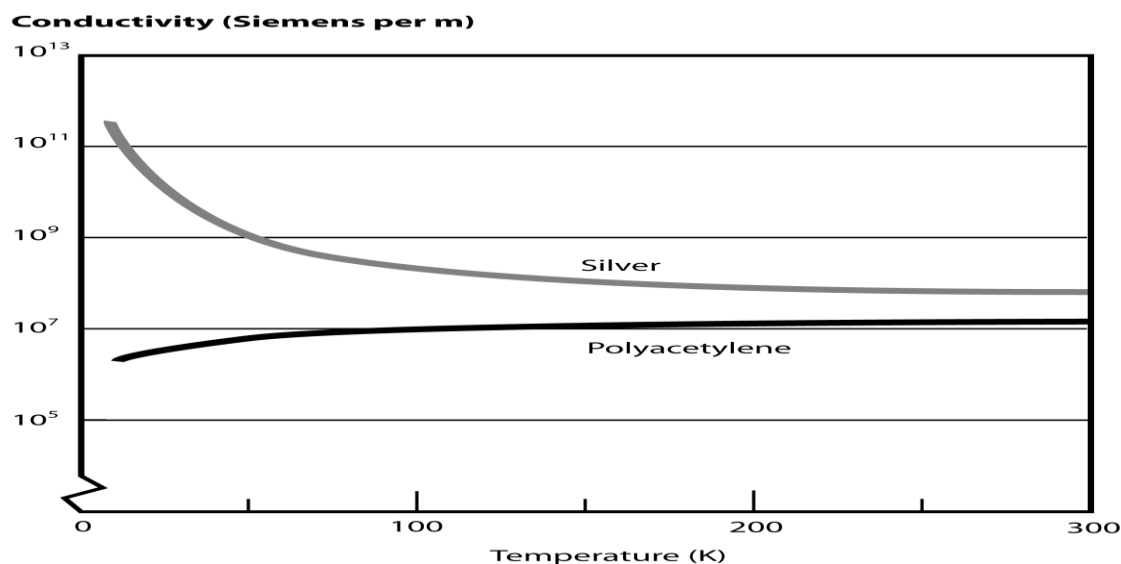
Η αγωγιμότητα εξαρτάται από την πυκνότητα των φορέων (αριθμός των ηλεκτρονίων n) και πόσο γρήγορα μπορούν να κινηθούν μέσα σε στο υλικό (ευκινησία μ)

$$\sigma = n * \mu * e$$

Όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου ($1.6 * 10^{-19}$ Coulomb).

Όταν αναφερόμαστε σε ημιαγωγούς και στους ηλεκτρολύτες θα πρέπει κάποιος να προσθέσει και ένα εξτρά όρο για την αγωγιμότητα λόγω των φορέων θετικών φορτίων (οπές).

Η αγωγιμότητα είναι άμεσα εξαρτημένη από την θερμοκρασία. Σε γενικές γραμμές αυξάνει όσο μειώνεται η θερμοκρασία για τα μέταλλα (κάποια από αυτά γίνονται υπεραγωγοί κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία) και σε γενικές γραμμές μειώνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για ημιαγωγούς και μονωτές.



Σχήμα 27: Η αγωγιμότητα των αγωγίμων πολυμερών μειώνεται καθώς η θερμοκρασία πέφτει σε αντίθεση με τις αγωγιμότητες τυπικών μετάλλων όπως ο άργυρος για τις οποίες αυξάνει.

Τέλος τα υλικά με βάση τον τρόπο μεταβολής της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας μπορούμε να τα διακρίνουμε σε:

Αγωγούς (conductors): Είναι τα υλικά με υψηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Τυπικοί αντιπρόσωποι: Τα στερεά μεταλλικής κατασκευής, ελάχιστα στερεά ομοιοπολικής κατασκευής (γραφίτης).

Μονωτές ή κακούς αγωγούς ή διηλεκτρικά (insulators): Είναι υλικά με πολύ χαμηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (πρακτικά δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα).

Τυπικοί αντιπρόσωποι: Στερεά ιοντικής κατασκευής, πλείστα στερεά ομοιοπολικής και μοριακής κατασκευής, χωρίς αταξίες στα κρυσταλλικά τους πλέγματα.

Υπεραγωγούς (superconductors): Είναι υλικά που παρουσιάζουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Τυπικοί Αντιπρόσωποι: τα υπεραγώγιμα υλικά μπορεί να ανήκουν σε οποιαδήποτε κατηγορία στερεών υλικών.

Ημιαγωγούς (semiconductors): Είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν σε αγωγούς και μονωτές, η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

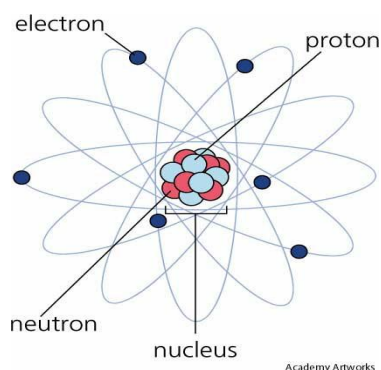
Τυπικοί Αντιπρόσωποι: Στερεά ιοντικής και ομοιοπολικής κατασκευής, ορισμένα στερεά μοριακής κατασκευής.

2.2 Βασική δομή της ύλης

Σαν ύλη μπορούμε να ορίσουμε οτιδήποτε τριγύρω μας που καταλαμβάνει χώρο, κατέχει μάζα, έχει αντίσταση και μπορεί να γίνει αντιληπτό από κάποια από τις αισθήσεις μας. Η ύλη μπορεί να είναι σκληρή σαν το ατσάλι, μαλακή όπως το νερό ή άμορφη όπως το οξυγόνο στον αέρα. Κάθε μια όπως από τις τρεις καταστάσεις της ύλης στερεή, υγρή και αέρια μπορεί να μετατραπεί σε κάποια άλλη κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Η ύλη αποτελείται από μόρια τα οποία εν συνεχεία δομούνται από άτομα τα οποία εν συνέχεια δομούνται από μικρότερα αλληλεπιδρώντα σωματίδια όπως π.χ πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Στο σύμπαν υπάρχουν περίπου 100 είδη ατόμων. Οτιδήποτε βλέπουμε ακουμπάμε γευόμαστε είναι ένα από τους ατελείωτους συνδυασμούς των 100 αυτών ατόμων. Το πώς τα άτομα διατάσσονται και δημιουργούν δεσμούς μεταξύ τους καθορίζει για το αν αυτό που βλέπουμε είναι νερό ή γάλα, ένα κομμάτι πλαστικό ή μέταλλο. Τέλος τα άτομα βρίσκονται σε μια διαρκή κίνηση. Συνεχώς δονούνται, μετακινούνται και περιστρέφονται ακόμα και τα άτομα των στερεών όπως π.χ η καρέκλα που καθόμαστε.

2.2.1 Δομή του ατόμου

Το άτομο αποτελεί την μικρότερη διάκριση της ύλης ενός χημικού στοιχείου. Αποτελείται από ένα πυρήνα περιτριγυρισμένο από ένα σύννεφο αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων. Ο πυρήνας περιέχει ένα μίγμα θετικά φορτισμένων πρωτονίων και ηλεκτρικά ουδέτερων νετρονίων. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν την ίδια μάζα



Σχήμα 28 Μοντέλο ενός ατόμου

Στην βασική χημεία ονομάζουμε τον αριθμό των πρωτονίων που υπάρχουν στο πυρήνα ενός ατόμου σαν **ατομικό αριθμό**. Αντιπροσωπεύεται από το γράμμα Z και είναι η ταυτότητα όλων των χημικών στοιχείων.

THE PERIODIC TABLE SYMBOLS

The periodic table is organized into blocks and groups. The **s Block** (groups 1 and 2) includes Alkali Metals (yellow) and Alkaline earth metals (orange). The **p Block** (groups 13-18) includes Nonmetals (light blue), Semimetals (green), and Noble Gases (pink). The **d Block** (groups 3-10) includes Transition Metals (orange). The **f Block** (groups 3 and 4) includes Lanthanides rare earth (green) and Actinides (purple). Poor Metals (blue) are located between the d and p blocks.

1	2											13	14	15	16	17	18		
1	H																	2	
2	3	4											5	6	7	8	9	10	
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq	Uuh	Uuu	Uuo			
			f Block																
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

KEY - ELEMENTS TYPES

- Alkali Metals (Yellow)
- Alkaline earth metals (Orange)
- Transition Metals (Light Blue)
- Lanthanides rare earth (Green)
- Actinides (Purple)
- Poor Metals (Blue)
- Nonmetals (Light Blue)
- Semimetals (Green)
- Noble Gases (Pink)

Σχήμα 29 Περιοδικός πίνακας. Απεικονίζει τα χημικά στοιχεία με βάση τις ιδιότητές τους. Οι ιδιότητες των στοιχείων εξαρτώνται από τον ατομικό τους αριθμό (τα ηλεκτρόνια καθορίζουν τις χημικές ιδιότητες ενός στοιχείου και επηρεάζουν κατά πολύ και τις μαγνητικές του ιδιότητες).

Μαζικός αριθμός ονομάζουμε τον αριθμό των πρωτονίων και των νετρονίων ενός ατόμου και συμβολίζεται με το γράμμα Α.

Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεσμεύονται από τον πυρήνα λόγω των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων. Για τον ίδιο λόγο τα άτομα μπορούν να παραμείνουν δεσμευμένα μεταξύ τους σχηματίζοντας μόρια.

Ένα άτομο διαχωρίζεται σε:

- Ηλεκτρικά ουδέτερο (όταν έχει ίδιο αριθμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων)
- Θετικά ηλεκτρικά φορτισμένο, κατιόν (όταν υπάρχουν λιγότερα ηλεκτρόνια από πρωτόνια)
- Αρνητικά ηλεκτρικά φορτισμένο, ανιόν (όταν υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια από πρωτόνια)

Τα ηλεκτρόνια που είναι δεσμευμένα από ένα άτομο καταλαμβάνουν ενεργειακά επίπεδα η αλλιώς τροχιές και μπορούν να υποστούν μεταβάσεις μεταξύ αυτών με το να εκπέμπουν η να απορροφούν φωτόνια. Οι μεταβάσεις είναι ανάλογες με τις ενεργειακές διαφορές των επιπέδων.

Σήμερα για την αναπαράσταση της δομής του ατόμου χρησιμοποιούμε δυο μοντέλα. Το μοντέλο του Bohr και το κβαντομηχανικό μοντέλο. Το κβαντομηχανικό μοντέλο είναι βασισμένο στα μαθηματικά και παρόλο πιο δύσκολο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει απαντήσεις σε

πιο πολύπλοκα άτομα. Το κβαντομηχανικό μοντέλο βασίζεται στην κβαντική θεωρία η οποία μας λέει ότι η ύλη έχει και κυματικές ιδιότητες. Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία είναι αδύνατο να γνωρίζουμε επακριβώς την θέση και την κατεύθυνση ενός ηλεκτρονίου την ίδια στιγμή. Αυτό ονομάζεται και σαν **αρχή της αβεβαιότητας** (Χάιζενμπεργκ) .

2.2.2 Ατομικά τροχιακά

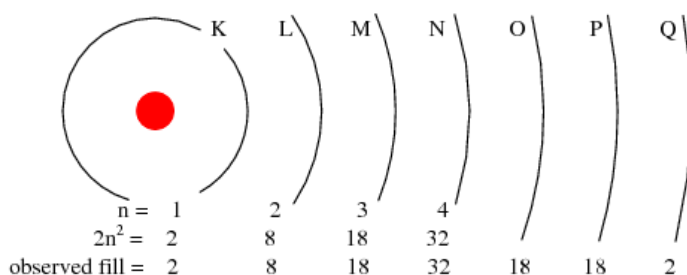
Το κβαντομηχανικό μοντέλο ενός ατόμου χρησιμοποιεί περίπλοκα τροχιακά στα οποία πιθανός να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο μια δεδομένη στιγμή.

Για την περιγραφή των χαρακτηριστικών των ηλεκτρονίων και των τροχιακών τους χρησιμοποιούμε 4 αριθμούς που ονομάζονται **κβαντικοί αριθμοί**:

- Ο **κύριος κβαντικός αριθμός** (principal quantum number): n (αντιστοιχεί στις στοιβάδες)
- Ο **αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός** (angular momentum quantum number): l (αντιστοιχεί στις υποστοιβάδες)
- Ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός** (magnetic quantum number) : m_l (αντιστοιχεί σε ένα από τα δύο μέρη ενός ζεύγους ηλεκτρονίων)
- Ο **κβαντικός αριθμός του spin** (spin quantum number) : m_s

Κύριος κβαντικός αριθμός

Ο κύριος κβαντικός αριθμός n περιγράφει την μέση απόσταση των τροχιακών από τον πυρήνα και την ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο. Παίρνει θετικές ακέραιες τιμές (1,2,3,4 κ.τ.λ.) και όσο πιο μεγάλες είναι αυτές οι τιμές τόσο μεγαλύτερο είναι και το τροχιακό. Οι χημικοί ονομάζουν τα ατομικά τροχιακά και σαν φλοιό/στοιβάδες ηλεκτρονίων. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να βρεθούν σε ένα φλοιό δίνεται από τον τύπο $2n^2$.



Σχήμα 30: Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφτεί επτά στοιβάδες οι οποίες ονομάζονται K,L,M,N,O,P,Q με αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς $n=1, n=2, n=3, n=4, n=5, n=6, n=7$

Αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός

Ο αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός (επίσης γνωστός και ως κβαντικός αριθμός της στροφορμής ή τροχιακός κβαντικός αριθμός), μας δίνει την τροχιακή στροφορμή μέσω της σχέσης:

$$L^2 = l(l + 1)(h/2\pi)^2$$

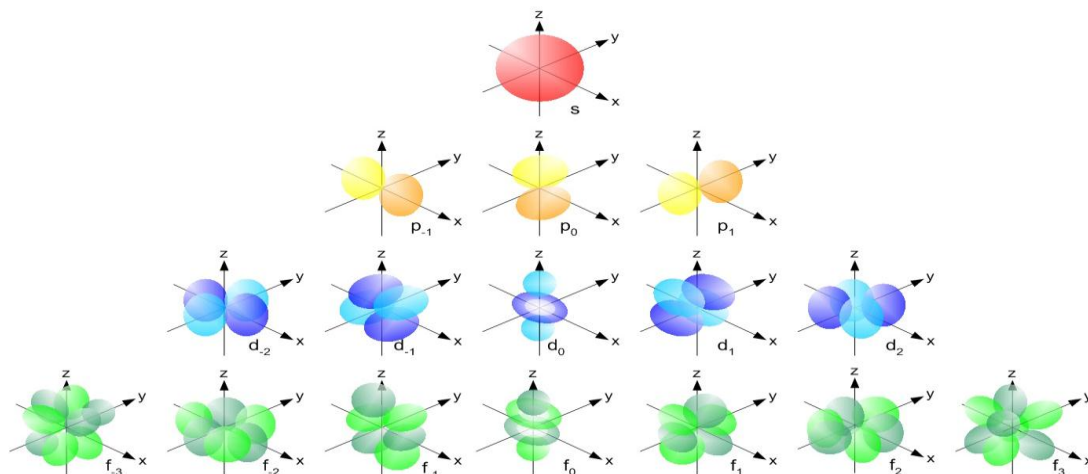
Όπου h είναι η σταθερά του Πλανκ. Περιγράφει το σχήμα των τροχιακών και το σχήμα περιορίζεται από τον κύριο κβαντικό αριθμό. Ο αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός παίρνει θετικές ακέραιες τιμές από 0 έως $(n-1)$. Για παράδειγμα εάν η τιμή του $n=3$ ο l μπορεί να πάρει τιμές $l=0$, $l=1$ και $l=2$.

Τροχιακά που έχουν τις ίδιες τιμές n αλλά διαφορετικές τιμές l ονομάζονται υποστιβάδες (κάθε μία έχει μέχρι 2 ηλεκτρόνια) και κάθε μια από αυτές ονομάζεται με ένα διαφορετικό γράμμα για να τις ξεχωρίζουμε.

Τιμή υποστοιβάδας(l)	Γράμμα
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός αντιπροσωπεύεται από το γράμμα m_l . Ο αριθμός αυτός περιγράφει πώς τα διάφορα τροχιακά προσανατολίζονται στον χώρο. Η τιμή του εξαρτάται από την τιμή του l και παίρνει ακέραιες τιμές από $-l, 0, +l$. Για παράδειγμα αν η τιμή του $l=1$ τότε ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός παίρνει τιμές $-1, 0, +1$. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν τρεις διαφορετικές p υποστιβάδες για μια συγκεκριμένη τροχιά. Οι υποστιβάδες έχουν πάντα την ίδια ενέργεια αλλά διαφορετικό προσανατολισμό στον χώρο.



Εικόνα 8: Γραφική αναπαράσταση των s, p, d, f τροχιακών

Κβαντικός αριθμός του σπιν

Ο κβαντικός αριθμός του σπιν συμβολίζεται με το γράμμα m_s . Ο αριθμός αυτός περιγράφει την διεύθυνση που ένα ηλεκτρόνιο περιστρέφεται (ιδιοστροφομή) μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο. Δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα. Μόνο δύο τιμές επιτρέπονται $+1/2$ ή $-1/2$. Για κάθε υποστιβάδα μπορούν να υπάρχουν μόνο 2 ηλεκτρόνια. Ένα με περιστροφή $+1/2$ και ένα με $-1/2$.

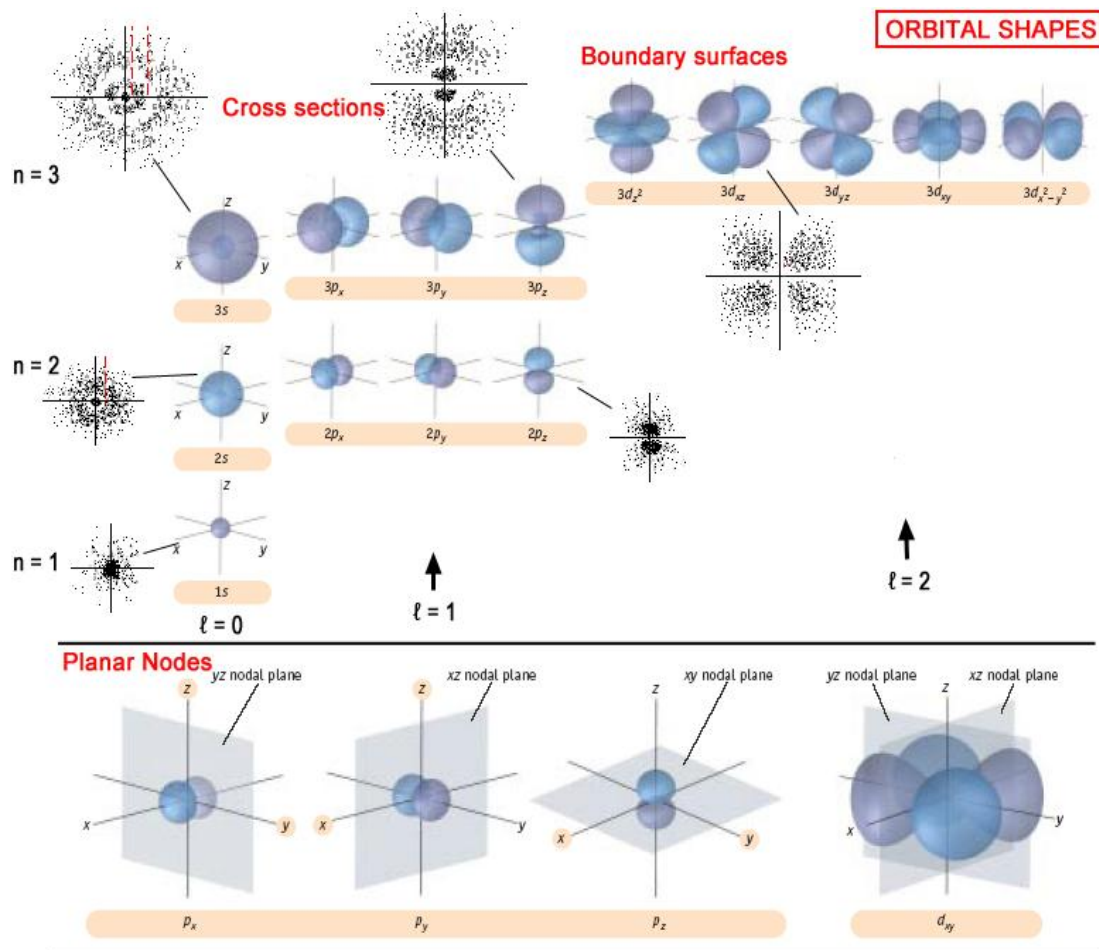


Table 7.1 Summary of the Quantum Numbers, Their Interrelationships, and the Orbital Information Conveyed

n Principal Quantum Number Symbol = n Values = 1, 2, 3, ... n = number of subshells	ℓ Angular Momentum Quantum Number Symbol = ℓ Values = 0 ... $n - 1$	m_ℓ Magnetic Quantum Number Symbol = m_ℓ Values = $-\ell \dots 0 \dots +\ell$	Number and Type of Orbitals in the Subshell Number of orbitals in shell = n^2 and number of orbitals in subshell = $2\ell + 1$
1	0 s	0	one 1s orbital (one orbital of one type in the $n = 1$ shell)
2	0 s 1 p	0 +1, 0, -1	one 2s orbital three 2p orbitals (four orbitals of two types in the $n = 2$ shell)
3	0 s 1 p 2 d	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	one 3s orbital three 3p orbitals five 3d orbitals (nine orbitals of three types in the $n = 3$ shell)
4	0 s 1 p 2 d 3 f	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	one 4s orbital three 4p orbitals five 4d orbitals seven 4f orbitals (16 orbitals of four types in the $n = 4$ shell)

Εικόνα 9: Συνοπτικός πίνακας τροχιακών ανάλογα με τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς

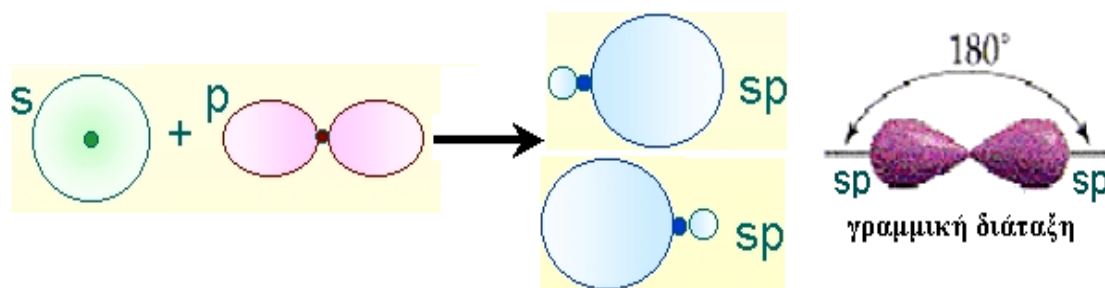
2.2.3 Υβριδικά Ατομικά Τροχιακά

Σαν **υβριδισμός** (hybridization) ονομάζουμε τον γραμμικό συνδυασμό (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών για την δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

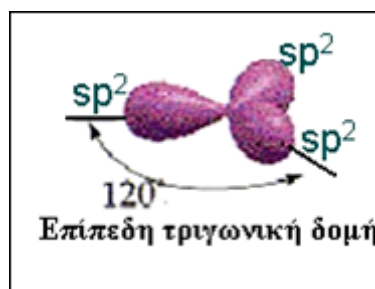
Τα **υβριδικά τροχιακά** (hybrid orbitals), είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό τους. Έχουν συνολική ενέργεια μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των συμβαλλόμενων ατομικών τροχιακών και γι' αυτό ευνοείται ο σχηματισμός τους. Σκοπός του υβριδισμού είναι η δημιουργία κατάλληλων τροχιακών του κεντρικού ατόμου τα οποία έχουν την κατάλληλη διευθέτηση στο χώρο, έτσι ώστε όταν επικαλυφθούν με τα άλλα τροχιακά άλλων ατόμων να δημιουργηθεί σταθερή ένωση δηλαδή να έχουν τα άτομα την ελάχιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους, άρα τη μέγιστη δυνατή απόσταση. Η θεωρία του υβριδισμού ειπώθηκε και αναπτύχθηκε για να εξηγήσει διάφορες αδυναμίες της απλής θεωρίας μοριακών τροχιακών. Πχ να εξηγήσει την τετραεδρική δομή του μεθανίου, τη γωνία σθένους του νερού, της αμμωνίας και πολλών άλλων ενώσεων, οι οποίες δεν μπορούσαν να εξηγηθούν με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Τα υβριδικά τροχιακά συμβολίζονται με τις υποστοιβάδες που αναμειγνύονται με εκθέτη τον αριθμό των τροχιακών τους που συμμετέχουν στον υβριδισμό. Υβριδικά τροχιακά μπορούν να δημιουργήσουν όλοι οι μονοί δεσμοί (sigma bonds) γιατί δεν υπάρχει σ δεσμός που να έχει πιο πολύ ενέργεια από έναν άλλο καθώς και όλα τα μονήρη ζεύγη.

Είδη υβριδισμού

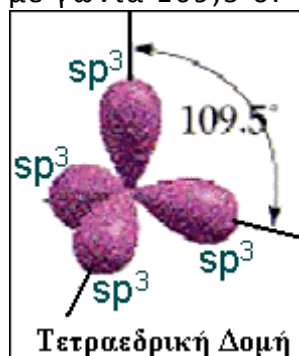
1) **sp** δηλαδή ανάμειξη ενός τροχιακού s και p και δημιουργία δύο τροχιακού τύπου sp που έχουν γραμμική διευθέτηση στο χώρο με γωνία 180° .



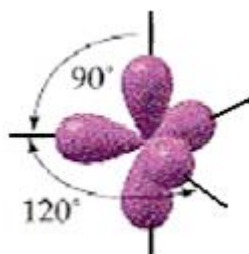
2) **sp²** δηλαδή ανάμειξη ενός s και δύο p και δημιουργία τριών τροχιακών τύπου sp² τριγωνικής επίπεδης διευθέτησης στο χώρο 120° .



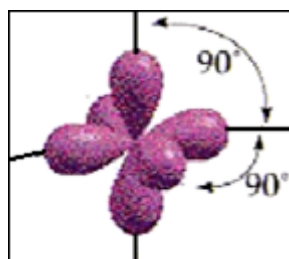
3) sp^3 : ανάμειξη $s + p + p + p$ και δημιουργία 4 τροχιακών τύπου sp^3 τετραεδρικής γεωμετρίας με γωνία $109,5^\circ$.



4) sp^3d : $s + p + p + p + d$ τροχιακά τύπου sp^3 τριγωνικής διπυραμδικής γεωμετρίας.



5) sp^3d^2 : $s + p + p + p + d + d$ τροχιακά τύπου sp^3d^2 οκταεδρικής γεωμετρίας.



2.2.4 Ατομικές ενεργειακές Στάθμες

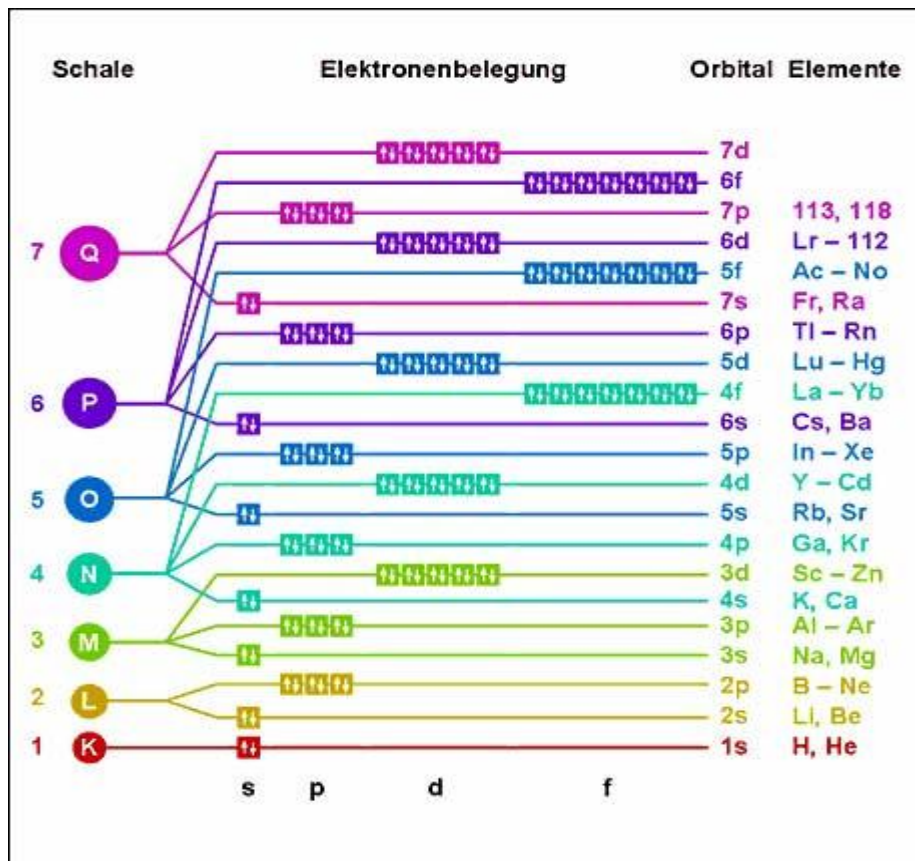
Σε ένα άτομο, τα ηλεκτρόνια του βρίσκονται σε απόλυτα καθορισμένες (κβαντισμένες) ενεργειακές στάθμες, καθεμιά από τις οποίες χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη τιμή συνολικής ενέργειας E_n . Οι ατομικές ενεργειακές στάθμες διέπονται από την απαγορευτική αρχή του Pauli (είναι αδύνατο να υπάρξουν στο ίδιο άτομο ή σύμπλεγμα

ατόμων πάνω από δύο ηλεκτρόνια στην ίδια ενεργειακή στάθμη. Επιπλέον, αν δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή στάθμη υποχρεωτικά έχουν αντίθετο σπιν)

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ενέργεια μίας στάθμης είναι το μέγεθος του τροχιακού/τροχιακών άρα και κατά συνέπεια ο κύριος κβαντικός του αριθμός n . Για ένα άτομο που περιέχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των ενεργειών που έχει κάθε υποστοιβάδα σε κάθε στοιβάδα. Για παράδειγμα τα $3s$, $3p$, $3d$ τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια σε ένα άτομο υδρογόνου. Για αυτό το λόγο το «απλό» μοντέλο του **bohr** που καθορίζει τις ενέργειες των τροχιών μόνο από την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα μας επαρκεί για αυτή την περίπτωση. Παρόλα αυτά το άτομο του υδρογόνου δεν είναι συνηθισμένο. Με το που αρχίσει να περιέχει παραπάνω από 1 ηλεκτρόνιο οι διάφορες υποστοιβάδες δεν έχουν πλέον την ίδια ενέργεια. Μέσα σε μία προκαθορισμένη στοιβάδα τα s τροχιακά πάντα έχουν την χαμηλότερη ενέργεια. Η ενέργεια των υποστοιβάδων σταδιακά μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός

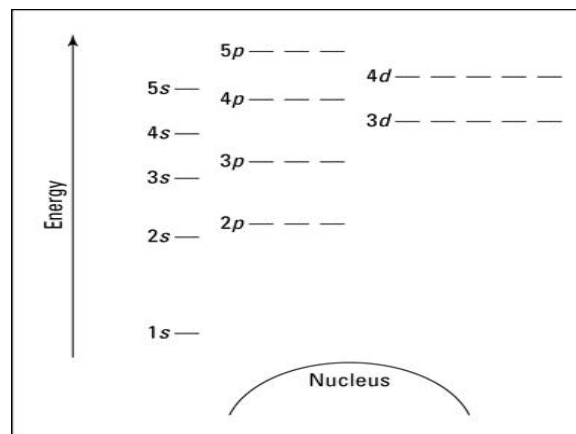
Σχετικές ενέργειες $s < p < d < f$

Σαν αποτέλεσμα 2 παράγοντες ελέγχουν την ενέργεια ενός τροχιακού στα περισσότερα άτομα: το μέγεθος του τροχιακού και το σχήμα του όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα.

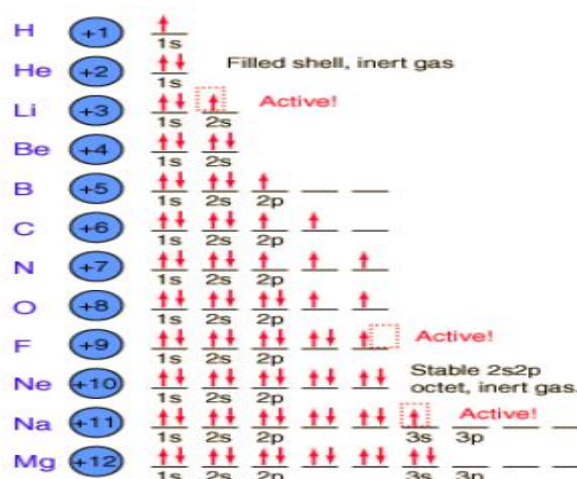


Τα ενεργειακά διαγράμματα είναι πιο χρήσιμα και εύκολα να τα δουλέψουμε σε σχέση με τους κβαντικούς αριθμούς και μας αναπαριστούν πιο ενεργειακό επίπεδο, τροχιά και στοιβάδα είναι κατειλημμένη από τα ηλεκτρόνια σε ένα συγκεκριμένο άτομο. Με την βοήθεια τους μπορούμε να προβλέψουμε

- Τι τύπου δεσμοί θα προκύψουν με ένα συγκεκριμένο στοιχείο καθώς και πια ακριβώς ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται.
- Επίσης χρησιμοποιούνται για να δούμε ποια χημικά στοιχεία συμπεριφέρονται με παρόμοιους τρόπους.



Τα τροχιακά όπως βλέπουμε και στην παραπάνω εικόνα αναπαρίστανται με παύλες στις οποίες μπορούμε να τοποθετήσουμε το πολύ 2 ηλεκτρόνια. Όσο πιο πολύ απομακρυνόμαστε από τον πυρήνα τόσο πιο πολύ ενέργεια χρειαζόμαστε άρα τα τροχιακά που βρίσκονται κοντά στο πυρήνα π.χ 1s καταλαμβάνουν και την μικρότερη ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια στα ενεργειακά διαγράμματα καταλαμβάνουν πρώτα τα ελεύθερα ενεργειακά επίπεδα. Επίσης όταν υπάρχουν παραπάνω από μία στοιβάδες σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο τότε μόνο ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κάθε μία από τις στοιβάδες μέχρι να συμπληρωθούν όλες.



2.3 Χημικοί δεσμοί

Σαν χημικό στοιχείο ορίζουμε μια καθαρή χημική ουσία η οποία αποτελείται από ένα μόνο τύπο ατόμων. Δηλαδή από άτομα ενός συγκεκριμένου ατομικού αριθμού. Σαν χημικό δεσμό μπορούμε να ορίσουμε την έλξη μεταξύ των ατόμων που επιτρέπει την δημιουργία χημικών ουσιών που περιέχουν 2 ή περισσότερα άτομα. Ο δεσμός προκαλείται από την δύναμη της ηλεκτρομαγνητικής έλξης μεταξύ αντίθετων φορτίων. Είτε μεταξύ των ηλεκτρονίων και του πυρήνα, είτε σαν αποτέλεσμα της έλξης διπόλων. Υπάρχουν 3 κύριοι τύποι δεσμών (ομοιοπολικοί, ιοντικοί, μεταλλικοί) και ανάλογα με τον τύπο του χημικού δεσμού η δύναμη τους διαφέρει σημαντικά. Για αυτό τους χωρίζουμε σε δυνατούς δεσμούς και χαλαρούς δεσμούς.

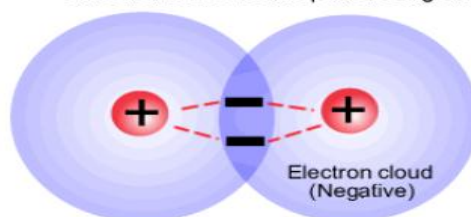
Δυνατοί δεσμοί:

- Ομοιοπολικοί δεσμοί
- Ιοντικοί δεσμοί

Χαλαροί δεσμοί:

- Dipole-dipole interactions
- London dispersion force
- Hydrogen bonding

The electrons experience a force of attraction from both nuclei. This negative - positive - negative attraction holds the two particles together



This attraction is called a chemical bond one pair of electrons constitutes ONE bond

Εικόνα 10: Ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων αποτελεί ένα δεσμό

Ιδιότητες των χημικών δεσμών

Μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τους χημικούς δεσμούς από κάποιες βασικές τους ιδιότητες:

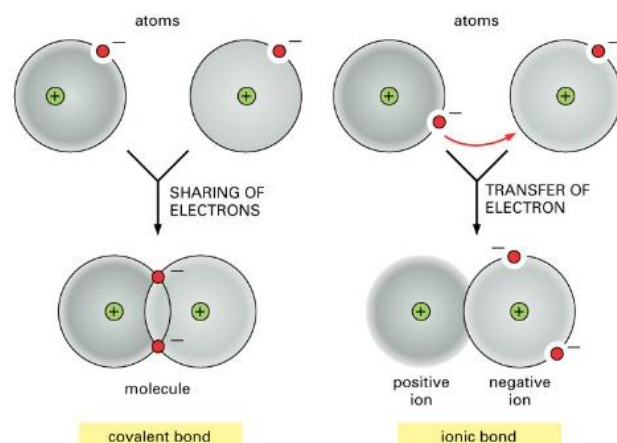
- **Γωνία δεσμού** (Bond angle): Είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ τριών ατόμων κατά μήκος τουλάχιστον δύο δεσμών
- **Μήκος δεσμού** (Bond length): Είναι η μέση απόσταση μεταξύ δύο πυρήνων που έχουν δεσμό μεταξύ τους σε ένα μόριο
- **Δύναμη Δεσμού** (Bond Strength): Είναι ο βαθμός που ένα άτομο που είναι συνδεδεμένο με ένα άλλο άτομο συνεισφέρει στο σθένος του άλλου ατόμου.
- **Τάξη δεσμού** (Bond Order): Είναι ο αριθμός των χημικών δεσμών μεταξύ ενός ζευγαριού ατόμων π.χ απλός, διπλός, τριπλός. Η

τάξη του δεσμού μας δείχνει το πόσο δυνατός και ευσταθές είναι ο δεσμός

- **Ενέργεια δεσμού** (Bond Energy): Είναι ένας τρόπος για να μετρήσουμε πόσο δυνατός είναι ο δεσμός μας. Με άλλα λόγια είναι η θερμότητα που απαιτείται για να σπάσουμε έναν αριθμό Avogadro μορίων στα άτομα τους.
- **Ενέργεια αποσύνδεσης** (Bond Dissociation Energy): Είναι ένα μέτρο μέτρησης την δύναμης του δεσμού. Ορίζεται σαν την αλλαγή της ενθαλπίας όταν ένας δεσμός διασπαστεί από ομόλυση (δηλαδή την διάσπαση του χημικού δεσμού ενός ουδέτερου μορίου σε ελεύθερες ρίζες)
- **Ηλεκτραρνητικότητα** (Electronegativity): Είναι μια χημική ιδιότητα που περιγράφει την τάση ενός ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια προς τον εαυτό του και έτσι την τάση να σχηματίζει αρνητικά ιόντα. Η ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου επηρεάζεται από τον ατομικό του αριθμό και την απόσταση που απέχουν τα ηλεκτρόνια σθένους από τον φορτισμένο πυρήνα. Όσο μεγαλύτερη τόσο περισσότερη ηλεκτρόνια έλκει.

Ομοιοπολικοί Δεσμοί

Ομοιοπολικός δεσμός είναι ένας χημικός δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ ατόμων που μοιράζονται (σε ζευγάρια) κάποια από τα ηλεκτρόνια τους. Αποτελούν τον πιο συνηθισμένο τύπο δεσμών στις οργανικές ενώσεις και δεν χρειάζεται να συμβαίνει απαραίτητα μεταξύ ατόμων ίδιου στοιχείου. Η ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ των ατόμων ενός ομοιοπολικού δεσμού είναι από πολύ μικρή έως ανύπαρκτη.



Εικόνα 11: Ομοιοπολικός δεσμός(αριστερά) Ιοντικός Δεσμός(δεξιά)

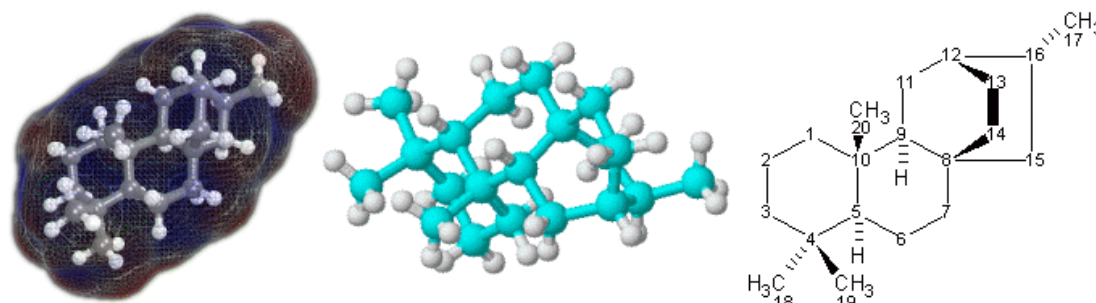
Διακρίνεται σε 2 κατηγορίες:

- **καθαρός ομοιοπολικός δεσμός** που σχηματίζεται ανάμεσα σε 2 άτομα του ίδιου στοιχείου, όπου τα 2 άτομα έλκουν εξίσου τα ηλεκτρόνια του δεσμού
- **πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός**: αναπτύσσεται ανάμεσα σε 2 άτομα διαφορετικών στοιχείων με κάποια διαφορά, όχι πολύ

μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας, με αποτέλεσμα το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο να έλκει περισσότερο τα ηλεκτρόνια και να σχηματιστούν δίπολα. Αρνητικό στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο και θετικό στο άλλο. Όσο είναι μεγαλύτερη η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας, τόσο ισχυρότερα είναι τα δίπολα και τόσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός.

2.4 Δομή των μορίων

Τα μόρια είναι ένα γκρουπ ηλεκτρικά ουδέτερων ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών χημικών δεσμών. Ξεχωρίζουν από τα ιόντα λόγω του ότι δεν έχουν κάποιο ηλεκτρικό φορτίο (ηλεκτρικά ουδέτερα) και είναι τα μικρότερα σωματίδια ενός στοιχείου/ένωσης τα οποία χαρακτηρίζονται από σταθερότητα και ανεξάρτητη ύπαρξη.



Εικόνα 12: 3D και 2D αναπαραστάσεις ενός μορίου

Στα μόρια μπορούμε να αποδώσουμε διάφορους χαρακτηρισμούς όπως μικρομόρια, μονομερή, ολιγομερή και πολυμερή.

Μονομερή: είναι ένα άτομο ή μικρό μόριο το οποίο μπορεί να συνδεθεί με άλλα μονομερή ώστε να μπορέσουν να σχηματίσουν ένα πολυμερές.

Ολιγομερή: Ολιγομερή είναι τα μόρια τα οποία κατασκευάζονται ένα μικρό αριθμό μονομερών

Πολυμερή: Τα πολυμερή ονομάζονται οι χημικές ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια (μακρομόρια) τα οποία συνθέτονται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (μικρά μόρια). Αυτές οι μικρότερες δομικές μονάδες συνήθως ενώνονται μέσω ομοιοπολικών χημικών δεσμών. Τα πολυμερή προκύπτουν από την χημική αντίδραση που ονομάζεται **πολυμερισμός**.

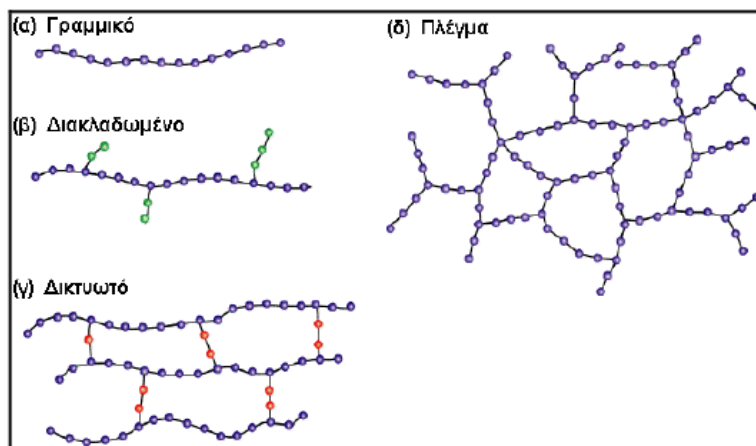
Πολυμερισμός: Η διαδικασία της ένωσης ενός αριθμού μορίων που περιέχουν ένα μικρό αριθμό ατόμων συνήθως άνθρακα (μονομερή) για τον σχηματισμό ενός μακρομορίου που περιέχει ένα μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα. Ο πολυμερισμός που συμβαίνει με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται συμπολυμερισμός.

Υπάρχουν δύο τύποι πολυμερισμού.

A) **Αλυσωτός πολυμερισμός** (Γίνεται προσθήκη ενός μεγάλου αριθμού κορεσμένων μικρών μορίων για να δώσει μεγάλα μόρια σαν το poly-ethelene)

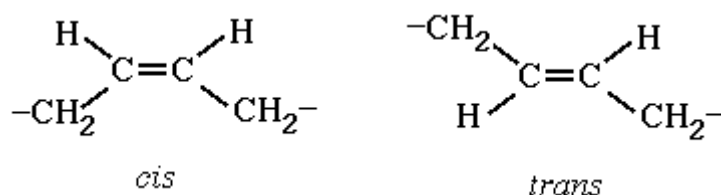
Β) **Πολυσυμπύκνωσης πολυμερισμός** (Γίνεται μεταξύ δύο διαφορετικών μονομερών με την αφαίρεση νερού και την δημιουργία ενός πολυμερούς σαν τον βακελίτη)

Ένα απλό πολυμερές μπορεί να αποτελείται από εκατοντάδες έως εκατομμύρια μονομερή και να έχει γραμμική, διακλαδωμένη, δικτυωτή ή αρχιτεκτονική πλέγματος.



Σχήμα 31: Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με την πολυμερική αλυσίδα

Οι δύο τύποι διαμόρφωσης ενός πολυμερούς είναι η **cis-** και η **trans-**. Αυτές οι δομές δεν μπορούν να αλλαχθούν με φυσικούς τρόπους π.χ περιστροφή. Στα cis-ισομερή τα άτομα άνθρακα βρίσκονται όλα στην ίδια πλευρά του επιπέδου του διπλού δεσμού, ενώ στα trans-ισομερή εναλλάσσονται εκατέρωθεν του επιπέδου του διπλού δεσμού.



Σχήμα 32: cis και trans δομές

Τα πολυμερή διακρίνονται εκ της προέλευσης τους σε φυσικά πολυμερή και σε συνθετικά πολυμερή. Φυσικά πολυμερή αποτελούν το DNA, οι πρωτεΐνες, το καουτσούκ κ.τ.λ. Συνθετικά πολυμερή είναι τα πλαστικά, οι εκρηκτικές ύλες, λευκαντικές ουσίες κ.τ.λ.

Προς το παρόν απλά ονομαστικά θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ορισμένα βασικά πολυμερή και οι εφαρμογές τους στα ηλεκτρονικά, όπως είναι τα παρακάτω:

Polyaniline: Νοθευμένη χρησιμοποιείται σαν αγωγός και σαν ηλεκτρομαγνητική θωράκιση σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Επίσης χρησιμοποιείται και σαν αναστολέας διάβρωσης.

Poly(ethylenedioxythiophene)(Pedot): Νοθευμένη με polystyrenesulfonic acid κατασκευάζεται σαν αντιστατικό υλικό επικάλυψης για αποφυγή ηλεκτρικών εκκενώσεων. Επίσης χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρόδιο οπών σε πηγές φωτός.

Poly(phenylene vinylidene): Παράγωγα της υπήρξαν σημαντικοί υποψήφιοι για χρησιμοποίηση στο ενεργό στρώμα μικρών οθονών

Poly(dialkylfluorene): Χρήση παραγώγων της σε οθόνης

Poly(thiophene): Παράγωγα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τρανζίστορ FET

Poly(pyrrole): Γίνονται έρευνες για την χρησιμοποίηση τους σε stealth εφαρμογές (απορρόφηση ΗΜ ακτινοβολίας)

2.4.1 Μοριακά Τροχιακά

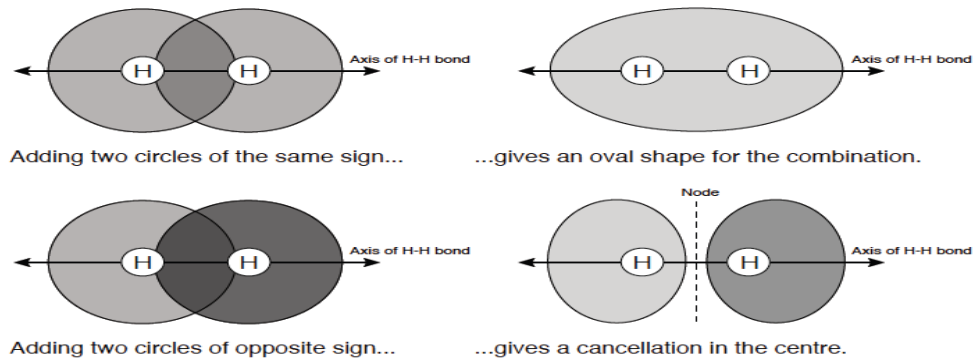
Μέχρι τώρα μιλήσαμε για τα ατομικά και υβριδικά τροχιακά. Σειρά τα μοριακά τροχιακά. Τα μοριακά τροχιακά είναι τροχιακά, τα οποία ανήκουν σ' όλα τα άτομα μίας ένωσης. Όταν τα άτομα πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους για το σχηματισμό μορίων, λαμβάνει χώρα επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τους. Η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών οδηγεί σε αλληλεπίδραση μεταξύ τους και αντικατάστασή τους από ισάριθμα μοριακά τροχιακά. Τα ηλεκτρόνια ανακατανέμονται στα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με την αρχή ελάχιστης ενέργειας και την αρχή μέγιστης πολλαπλότητας του Hund. Ένα μοριακό τροχιακό υπακούει στην απαγορευτική αρχή του Pauli, οπότε μπορεί να είναι κενό ή να δέχεται 1 ή 2 ηλεκτρόνια(e) με αντιπαράλληλα spin. Η συμπλήρωση του μοριακού τροχιακού με ζεύγος ηλεκτρονίων είναι η πιο συνήθης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός επικάλυψης των ατομικών τροχιακών, τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς των αναπτυσσομένων (ομοιοπολικών) δεσμών.

ΑΤΟΜΙΚΑ	ΥΒΡΙΔΙΚΑ	ΜΟΡΙΑΚΑ
Γύρω από ένα πυρήνα	Γύρω από ένα πυρήνα	Γύρω από δύο τουλάχιστον πυρήνες
-	Από συγχώνευση ατομικών τροχιακών ίδιας στιβάδας ίδιου ατόμου	Από συγχώνευση ατομικών ή/και υβριδικών τροχιακών δύο τουλάχιστον ατόμων
Σχηματίζουν σ ή π δεσμούς	Σχηματίζουν μόνο σ δεσμούς	-
Ισχύουν οι αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης	Ισχύουν οι αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης	Ισχύουν οι αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης

Πίνακας 1: Σύγκριση τροχιακών μεταξύ τους

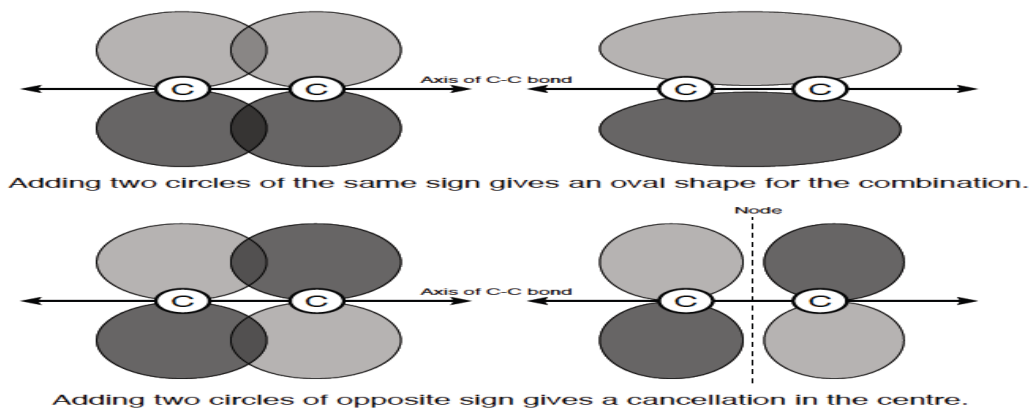
σ και π μοριακά τροχιακά: Ανάλογα με τον τρόπο επικάλυψης δύο ατομικών τροχιακών προκύπτουν οι ακόλουθοι τύποι μοριακού τροχιακού:

- **σ μοριακό τροχιακό:** Προκύπτει από την επικάλυψη ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τα κέντρα των δύο ατόμων (τα υβριδικά ατομικά τροχιακά sp , sp^2 , sp^3 , ... δίνουν μόνο σ μοριακά τροχιακά). Οι σ δεσμοί αποτελούν τους πιο ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς.



Σχήμα 33: ο σ δεσμός έχει κυλινδρική συμμετρία κατά μήκος των δύο πυρήνων

- **π μοριακό τροχιακό:** Προκύπτει από την πλευρική επικάλυψη των ατομικών τροχιακών.



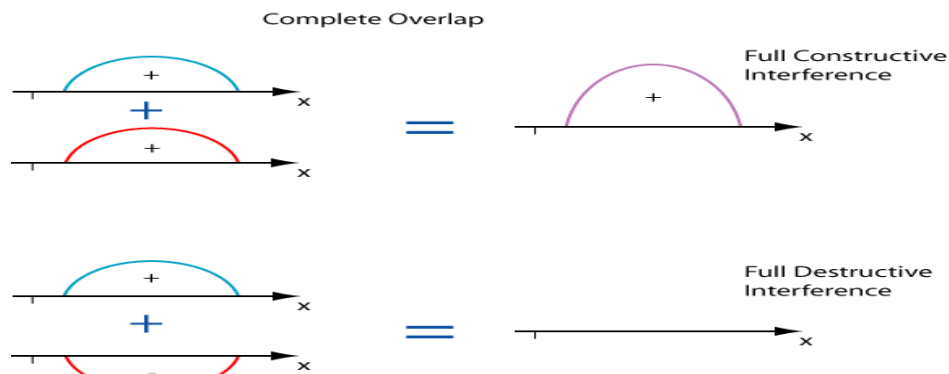
Σχήμα 34: π δεσμός

Εδώ να σημειώσουμε ότι για να σχηματιστούν μοριακά τροχιακά πρέπει να επικαλυφτούν ατομικά τροχιακά ίσης ή παραπλήσιας ενέργειας. Για αυτό το λόγο οι σ δεσμοί μπορούν να γίνουν κυρίως μέσα από μετωπική κάλυψη κυρίως s-s, s-p και p-p τροχιακών ενώ οι π δεσμοί μπορούν να προκύψουν μέσα από πλευρική επικάλυψη κυρίως p-p τροχιακών.

Δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά: Θεωρώντας την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών ως συμβολή δύο κυμάτων (Κβαντομηχανική), διακρίνουμε τις ακόλουθες δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις σχηματισμού μοριακών τροχιακών:

- Συμβολή των κυμάτων εν φάσει, η συνισταμένη κύμανση προκύπτει ιδιαίτερα ενισχυμένη μεταξύ των πυρήνων των δύο ατόμων και η πιθανότητα να βρεθούν τα e του μοριακού τροχιακού στην περιοχή αυτή είναι πολύ μεγάλη. Τα e έλκονται ισχυρά από τους δύο πυρήνες και το προκύπτον μόριο έχει ελαττωμένη ενέργεια.

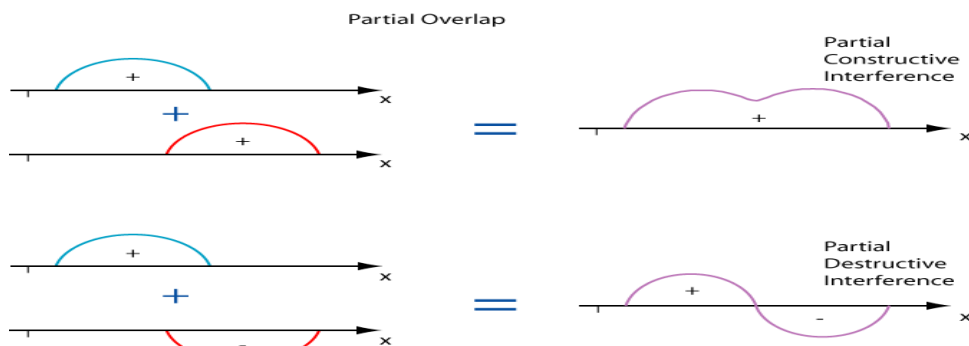
$$\Psi_{new} = \Psi_1 + \Psi_2$$



Σχήμα 35: Όταν στάσιμα κύματα συμπίπτουν πλήρως θα έχουμε πλήρως εποικοδομητική και πλήρως καταστρεπτική παρέμβαση ανάλογα με την φάση.

- Συμβολή των κυμάτων με αντίθετη φάση: Η συνισταμένη κύμανση προκύπτει ιδιαίτερα εξασθενημένη μεταξύ των πυρήνων των δύο ατόμων και η πιθανότητα να βρεθούν τα e του μοριακού τροχιακού στην περιοχή αυτή είναι πολύ μικρή. Έχουμε αποσταθεροποίηση του προκύπτοντος μορίου με το προκύπτον μόριο έχει αυξημένη ενέργεια.

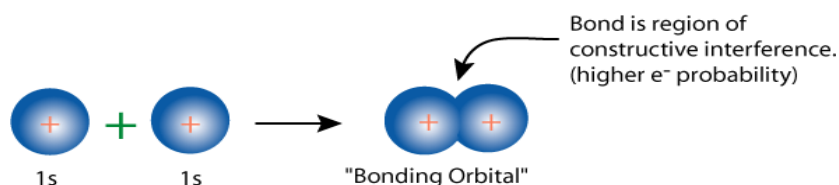
$$\Psi_{new} = \Psi_1 - \Psi_2$$



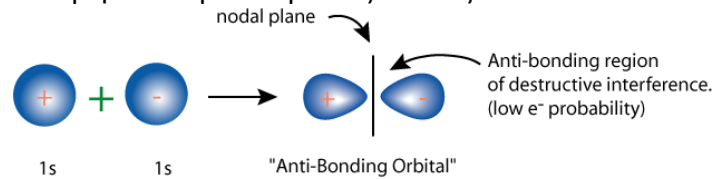
Σχήμα 36: Όταν στάσιμα κύματα συμπίπτουν εν μέρη θα έχουμε μερικώς εποικοδομητική και μερικώς καταστρεπτική παρέμβαση.

Άρα, από την αλληλεπίδραση δύο ατομικών τροχιακών προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά με ενέργειες $E - \delta E$ και $E + \delta E$ (E η ενέργεια των ατομικών τροχιακών), αντίστοιχα, τα οποία ονομάζονται:

- **Δεσμικό μοριακό τροχιακό:** Η ενέργεια του μορίου που προκύπτει ($E - \delta E$) είναι μικρότερη από την ενέργεια των ατόμων (E) που το σχηματίζουν. Τα ατομικά τροχιακά ενώνονται με ένα καταστροφικό τρόπο μεταξύ τους για αυτά.



- **Αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό:** Η ενέργεια του μορίου που προκύπτει ($E+\delta E$) είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των ατόμων (E) που το σχηματίζουν. Το ατομικά τροχιακά ενώνονται με εποικοδομητικό τρόπο μεταξύ τους.



Συμβολισμός μοριακών τροχιακών: Χρησιμοποιούνται τα γράμματα σ ή π που μπορεί να φέρουν τα ακόλουθα ενδεικτικά:

- Δείκτη που δηλώνει το ατομικό τροχιακό, από το οποίο έχει προέλθει το μοριακό τροχιακό, π.χ σ_{1s}
- Αστερίσκο, αν πρόκειται για αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό, π.χ. σ^*_{1s}
- Εκθέτη εκτός παρένθεσης που δηλώνει τον αριθμό ηλεκτρονίων που περιέχει το μοριακό τροχιακό, π.χ $(\sigma_{1s})^2$

Συνοψίζοντας η βασική αρχή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών μας λέει ότι τα ηλεκτρόνια ενός μορίου καταλαμβάνουν τροχιακά τα οποία απλώνονται και ανήκουν σε ολόκληρο το μόριο. Τα τροχιακά αυτά μπορούν να φιλοξενήσουν το πολύ δύο ηλεκτρόνια το καθένα με αντίθετο spin.

- Τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν με γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών
- Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται γραμμικά μεταξύ τους δημιουργούν δύο μοριακά τροχιακά διαφορετικής ενέργειας.
- Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται δεσμικό(bonding), δηλαδή οδηγεί σε δεσμό ενώ αυτό με την υψηλότερη ενέργεια αντιδεσμικό(antibonding) δηλαδή δεν οδηγεί σε δεσμό

Τάξη δεσμού

Επειδή τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν μοριακά τροχιακά συνεισφέρουν στην δημιουργία δεσμού ενώ τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αντιδεσμικά MO αποσταθεροποιούν το δεσμό, ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο άτομα λέγεται **τάξη δεσμού** (Bond Order) και δίνεται από την σχέση:

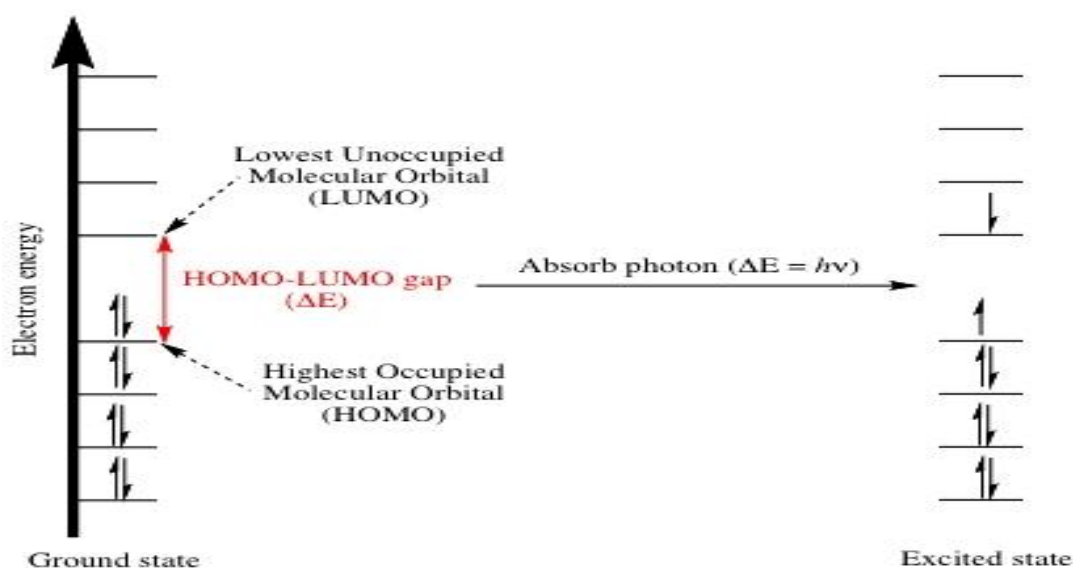
$$B.O. = \frac{\text{number of bonding electrons} - \text{number of antibonding electrons}}{2}$$

Frontier Orbitals

Τα τροχιακά γενικά (ατομικά, υβριδικά, μοριακά) μπορούν να περιγραφτούν με διάφορους όρους:

- Συμπληρωμένα (filled), δηλαδή που περιέχει τον μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων και μπορεί να τα κρατήσει
- Κενά (empty), δηλαδή που δεν περιέχουν ηλεκτρόνια
- Καταλυμένα (Occupied) που περιέχουν τουλάχιστον ένα ηλεκτρόνιο
- Μη καταλυμένα (Unoccupied) Τροχιακό που έχει χώρο για τουλάχιστον ένα ακόμα ηλεκτρόνιο

Frontier Orbitals ή αλλιώς συνοριακά τροχιακά ονομάζονται τα HOMO και LUMO τροχιακά. Αυτά καθορίζουν πώς τα μόρια αλληλεπιδρούν με άλλα στοιχεία. HOMO και LUMO είναι τα ακρωνύμια για Highest Occupied Molecular Orbital (**H.O.M.O**) και Lowest Occupied Molecular Orbital (**L.O.M.O**) αντιστοίχως. Το τροχιακό HOMO είναι αυτό που μπορεί να συμπεριφερθεί σαν δότης ηλεκτρονίων από την στιγμή που είναι το τροχιακό που έχει την υψηλότερη ενέργεια και περιέχει ηλεκτρόνια. Το τροχιακό LUMO είναι το τροχιακό που μπορεί να συμπεριφερθεί σαν αποδέκτης ηλεκτρονίων από την στιγμή που έχει την χαμηλότερη ενέργεια και χώρο για να δεχτεί ηλεκτρόνια. Η διαφορά της ενέργειας μεταξύ HOMO και LUMO είναι το **Band Gap** δηλαδή το ενεργειακό τους χάσμα και μας δείχνει το πόσο εύκολα μπορούμε να διεγείρουμε τα ηλεκτρόνια ενός μορίου. Όσο μικρότερη ενέργεια απαιτείται τόσο πιο εύκολα διεγείρονται.



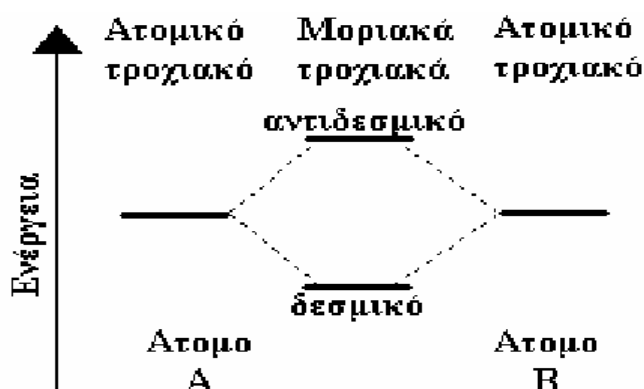
Σχήμα 37: HOMO-LUMO διαγράμμα

2.4.2 Μοριακές Ενεργειακές Στάθμες

Τα μόρια είναι πιο πολύπλοκα από τα άτομα και έχουν μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων ενεργειακών σταθμών. Κατά το σχηματισμό του μορίου, η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται και δίνεται η δυνατότητα στα ηλεκτρόνια ενός ατόμου να μεταπηδήσουν σε άλλο άτομο. Η επιπλέον ηλεκτροστατική έλξη που δέχονται τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου από τα υπόλοιπα άτομα του μορίου έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του δυναμικού του συστήματος και άρα και των ενεργειακών του καταστάσεων.

Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η ενεργειακή διεύρυνση των ενεργοποιημένων μορίων και η ανάπτυξη ενεργειακής περιοχής που αποτελείται από κβαντισμένες ενεργειακές στάθμες, κατά τρόπο ανάλογο με τις ατομικές ενεργειακές στάθμες.

Εν γένει, σε ένα μόριο, από κάθε ατομική στάθμη προκύπτουν τόσες μοριακές στάθμες όσες είναι και ο αριθμός των ατόμων που αποτελούν το μόριο. Η κατάληψη των σταθμών γίνεται με βάση την αρχή του Pauli. Κάθε δεσμικό τροχιακό έχει πάντα μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια καθενός από τα ατομικά τροχιακά από τα οποία έχει προκύψει. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε το σχηματισμό ενός αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού (antibonding molecular orbital), το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας του οποίου βρίσκεται εκτός του χώρου, ανάμεσα στους πυρήνες των συζευγμένων ατόμων. Η ενέργεια του αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού είναι υψηλότερη της ενέργειας των ατομικών τροχιακών που έχουν συνδυαστεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η συνολική ενέργεια των μοριακών (δεσμικού και αντιδεσμικού) τροχιακών να ισούται με τη συνολική ενέργεια των αρχικών ατομικών τροχιακών, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Ένα γενικευμένο ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σχηματισμού μοριακών τροχιακών από δύο ατομικά τροχιακά ίσης ενέργειας βλέπουμε στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 38: Γενικευμένο ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σχηματισμού μοριακών τροχιακών

Κατά αναλογία με τα ατομικά τροχιακά, για να καταστεί δυνατή η πλήρωση των μοριακών τροχιακών με ηλεκτρόνια, πρέπει να ακολουθηθούν με σειρά οι παρακάτω κανόνες:

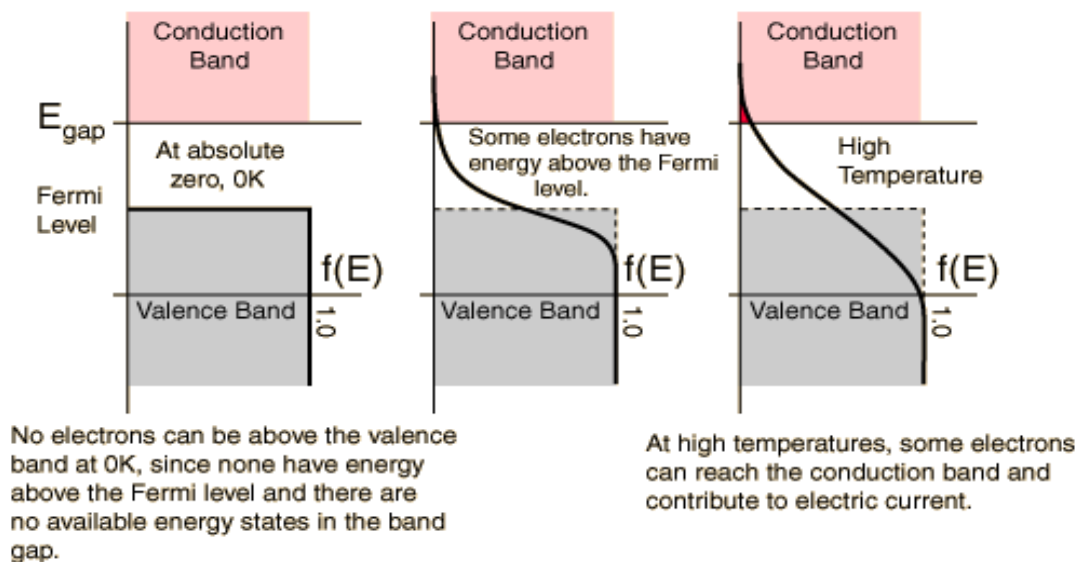
- 1) Πρώτα τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας και, εφόσον γεμίσουν αυτά, αρχίζουν και πληρώνονται μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας
- 2) Σε κάθε μοριακό τροχιακό χωρούν μόνο δύο ηλεκτρόνια σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli
- 3) Ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε μοριακά τροχιακά ίσης ενέργειας είναι πάντα ο μέγιστος δυνατός σύμφωνα με την αρχή του Hund.

Li	Ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^1$ Τα e σε αυστηρά καθορισμένες ενεργειακές στάθμες.	
Li_2	Τα 2 ατομικά τροχιακά ($2s$) της στιβάδας σθένους των δύο ατόμων συνδυαζόμενα δίνουν 2 μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό (σ_{2s}) και ένα αντιδεσμικό (σ_{2s}^*), των οποίων η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας και οι αντίστοιχες μοριακές ενεργειακές στάθμες φαίνονται στην παράλληλη στήλη.	
Li_3	Τα 3 ατομικά τροχιακά ($2s$) της στιβάδας σθένους των δύο ατόμων συνδυαζόμενα δίνουν 3 μοριακά τροχιακά, ένα με ζεύγος e , ένα με μονήρες e και ένα αντιδεσμικό, με ενεργειακές θέσεις, όπως περιγράφονται στην παράλληλη στήλη.	
Li_8	Με την ίδια διαδικασία, από την αλληλεπίδραση των 8 ατόμων Li προκύπτουν 8 μοριακά τροχιακά με <u>μικρότερες αποστάσεις</u> μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών.	
Li_n	Στο κρυσταλλικό στερεό Li υπάρχουν $n \rightarrow \infty$ ατομικά τροχιακά που αλληλεπιδρούν και δίνουν n μοριακές ενεργειακές θέσεις που πρακτικά απέχουν μηδενική απόσταση μεταξύ τους σχηματίζοντας ζώνη (band).	

Πίνακας 2: Συνδιασμός Ατομικών-Μοριακών Τροχιακών

Επίπεδο Fermi

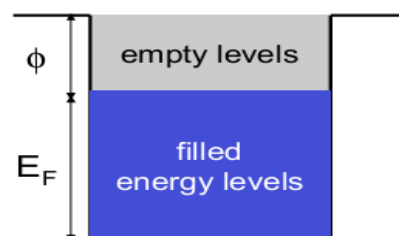
Το επίπεδο Fermi είναι ένα υποθετικό επίπεδο πιθανής ενέργειας για ένα ηλεκτρόνιο μέσα σε ένα κρυσταλλικό στερεό. Είναι η υψηλότερη ενέργεια που το ηλεκτρόνιο μπορεί να φτάσει ή να καταλείψει σε ένα υλικό σε θερμοκρασία $T_k=0$ Kelvin. Με πιο απλά λόγια για την περίπτωση ενός ημιαγωγού είναι ένα από τα επίπεδα ενός ημιαγωγού πάνω από τα οποία όλα τα ενεργειακά επίπεδα είναι μη-καταλυμένα. Η ενέργεια Fermi είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται από ένα ηλεκτρόνιο για να μεταπηδήσει από την ζώνη σθένους στο επίπεδο Fermi. Δηλαδή η διαφορά της ενέργειας μεταξύ της ενέργειας Fermi και της ζώνης σθένους



Σχήμα 39: Επίπεδο Fermi

workfunction, ϕ

- energy required to remove an e^- from material
- ϕ = energy difference between E_F and vacuum
- E_F equal to chemical potential
 - ΔU on addition of single e^- , const S,V
- low workfunction metals highly reactive
 - e.g. Ca, Mg
- high workfunction metals, relatively inert
 - e.g. Au, ITO
- low workfunction materials typically used for electron injecting electrode (cathode)
- high workfunction materials typically used for hole injecting electrodes (anode)



Σχήμα 40: Συνάρτηση έργου. Άλλη μία χρήσιμη έννοια μαζί με το επίπεδο Fermi. Το επίπεδο Fermi είναι η υψηλότερη ενέργεια που το ηλεκτρόνιο μπορεί να φτάσει ή να καταλείψει σε ένα υλικό σε θερμοκρασία $T_k=0$ K ενώ η συνάρτηση έργου είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αφαιρέσουμε τα ηλεκτρόνια από ένα υλικό.

2.5 Αγωγή πολυμερή

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι οργανικά πολυμερή που μπορούν να άγουν ηλεκτρική ενέργεια. Μπορούν να έχουν αγωγιμότητες παρόμοιες με αυτές των μετάλλων ή να είναι ημιαγωγοί. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των αγώγιμων πολυμερών είναι η ευκολία στην επεξεργασία τους. Γενικά παρότι πολυμερή, τα αγώγιμα πολυμερή δεν θα μπορούσαμε να τα κατηγοριοποιήσουμε σαν «πλαστικά», για παράδειγμα δεν είναι θερμοδιαμορφώσιμα. Παρόλα αυτά όμως σαν τα μονωτικά πολυμερή παραμένουν οργανικά υλικά. Μπορούν να προσφέρουν υψηλές ηλεκτρικές αγωγιμότητες αλλά δεν παρουσιάζουν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με αυτές των άλλων εμπορικά διαθέσιμων πολυμερών. Οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες μπορούν να τελειοποιηθούν χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως αυτές της οργανικής σύνθεσης και με προηγμένες τεχνικές διασποράς.

Τα λεγόμενα “polymer blacks” (polyacetylene, polypyrrole, polyaniline) και τα παρεμφερή τους αποτελούν την κύρια κατηγορία αγώγιμων πολυμερών. Ιστορικά αυτά ονομάζονται melanins. Το Poly(p-phenylene vinylene) (PPV) και τα διαλυτά τους παράγωγα αναδείχθηκαν σαν τα πρώτα ηλεκτροφωταυγοί ημιαγωγιμα πολυμερή (electroluminescent semiconducting polymers).

The main chain contains	Heteroatoms present		
	No heteroatom	Nitrogen-containing	Sulfur-containing
Aromatic cycles	<ul style="list-style-type: none"> • Poly(fluorene)s • polyphenylenes • polypyrenes • polyazulenes • polynaphthalenes 	The N is in the aromatic cycle: <ul style="list-style-type: none"> • poly(pyrrole)s (PPY) • polycarbazoles • polyindoles • polyazepines The N is outside the aromatic cycle: <ul style="list-style-type: none"> • polyanilines (PANI) 	The S is in the aromatic cycle: <ul style="list-style-type: none"> • poly(thiophene)s (PT) • poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) The S is outside the aromatic cycle: <ul style="list-style-type: none"> • poly(p-phenylene sulfide) (PPS)
Double bonds	<ul style="list-style-type: none"> • Poly(acetylene)s (PAC) 		
Aromatic cycles and double bonds	<ul style="list-style-type: none"> • Poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 		

Πίνακας 3: Μερικά οργανικά πολυμερή σύμφωνα με την σύνθεση τους. Με έντονα γράμματα διακρίνουμε τα πολυμερή που έχουν ερευνηθεί αρκετά και τα λιγότερο μελετημένα με ιταλική γραμματοσειρά (πηγή: wikipedia)

Για να γίνει ηλεκτρικά αγώγιμο ένα πολυμερές, θα πρέπει να μιμηθεί ένα μέταλλο, δηλαδή, τα ηλεκτρόνια του χρειάζεται να είναι ελεύθερα για να μετακινούνται και όχι να είναι δεσμευμένα στα άτομα. Η πιο βασική προϋπόθεση για αυτό είναι, να αποτελείται από εναλλακτικούς μονούς και διπλούς δεσμούς, που ονομάζονται συζυγικοί διπλοί δεσμοί χωρίς όμως η ύπαρξη συζυγικών διπλών δεσμών να αποτελεί και την μόνη διαμόρφωση.

2.5.1 Νόθευση συζυγών πολυμερών

Επειδή το ενεργειακό χάσμα των συζυγικών πολυμερών είναι συνήθως σχετικά μεγάλο ο αριθμός των φορέων φορτίου (n) είναι πολύ μικρός κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος. Συνεπώς τα συζυγικά πολυμερή είναι μονωτές στην θεμελιώδη(ουδέτερη) κατάσταση και μέχρι σήμερα δεν γνωρίζουμε κάποιο Intrinsic πολυμερές. Παρόλα αυτά όπως και στους ανόργανους ημιαγωγούς μέσω προσθήκης προσμίξεων μπορούμε να καταστήσουμε τα συζυγή πολυμερή αγώγιμα και να μεταβάλουμε τις ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες. Για παράδειγμα το πολυακετυλένιο όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή στην αρχική του μορφή είναι μονωτικό. Με κατάλληλη μεταβολή των προσμίξεων μπορούμε να αυξήσουμε την ηλεκτρική του αγωγιμότητα κατά 10^{22} φορές. Παρόλα αυτά οι διαδικασίες προσθήκης προσμίξεων («νόθευση» κατά αντιστοιχία με τους ανόργανους ημιαγωγούς) , καθώς και η αύξηση της αγωγιμότητας διαφέρουν σημαντικά με αυτές στους ανόργανους ημιαγωγούς. Η διαφορά έγκειται ότι στους ανόργανους ημιαγωγούς κάνουμε αντικατάσταση των ατόμων των πλέγματος με άλλα άτομα που έχουν διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους. Εν αντίθεση οι προσμίξεις στα πολυμερή δεν επιδρούν στην δομή της αλυσίδας αλλά παρεμβάλλονται ενδιάμεσα των αλυσίδων λειτουργώντας σαν οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα.

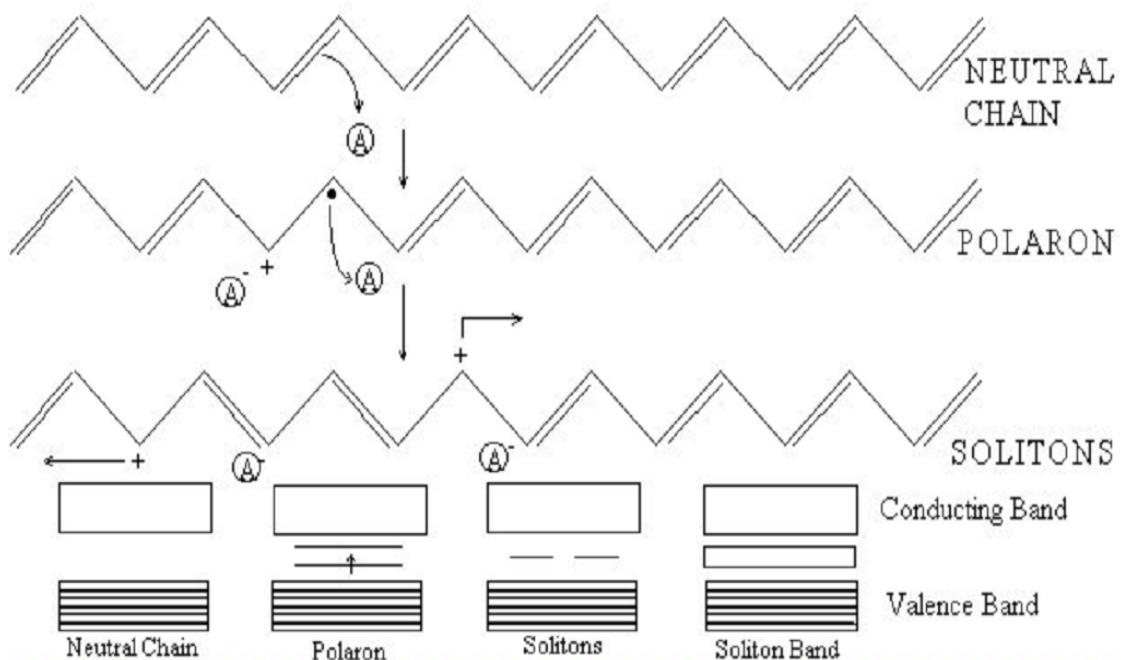
- Η **οξείδωση** της πολυμερικής αλυσίδας σημαίνει την αφαίρεση ηλεκτρονίων από αυτήν και αντιστοιχεί σε p -τύπου εμπλουτισμό.
- Η **αναγωγή** της σημαίνει την προσφορά ηλεκτρονίων σε αυτήν και αντιστοιχεί σε n τύπου εμπλουτισμό.

Άλλη μια πολύ σημαντική διαφορά που κάνει τα πολυμερή τόσο γοητευτικά είναι η αντιστρεπτότητα της διαδικασίας της προσθήκης προσμίξεων. Αυτή η μοναδική τους ιδιότητα οφείλεται στο ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων είναι ασθενείς κάτι που επιτρέπει την διάχυση των μορίων της πρόσμιξης ανάμεσα τους. Την έκχυση και μεταβολή των προσμίξεων σε ένα πολυμερές μπορούμε να την επιτύχουμε με δύο τρόπους:

- **Χημικές μεθόδους:** η προσθήκη γίνεται με έκθεση του πολυμερούς (σε μορφή φιλμ ή σε διάλυμα) σε ατμούς ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων (οξειδωτικό μέσο), όπως είναι το I_2 ή το AsF_5 , ή δότη ηλεκτρονίων (αναγωγικό μέσο), όπως είναι οι ατμοί των μετάλλων των αλκαλίων.
- **Ηλεκτροχημικές μεθόδους:** Η οξείδωση ή η αναγωγή του πολυμερούς γίνεται ηλεκτροχημικά σε ένα ηλεκτρικό στοιχείο, στο οποίο το πολυμερές αποτελεί το ένα ηλεκτρόδιο. Η ηλεκτρική ουδετερότητα εξασφαλίζεται με την απορρόφηση ενός ιόντος αντίθετου φορτίου που υπάρχει στον ηλεκτρολύτη. Μερικά πολυμερή είναι δυνατό να σχηματιστούν με ταυτόχρονη

ηλεκτροχημική οξείδωση και πολυμερισμό του μονομερούς στην άνοδο του ηλεκτρικού στοιχείου.

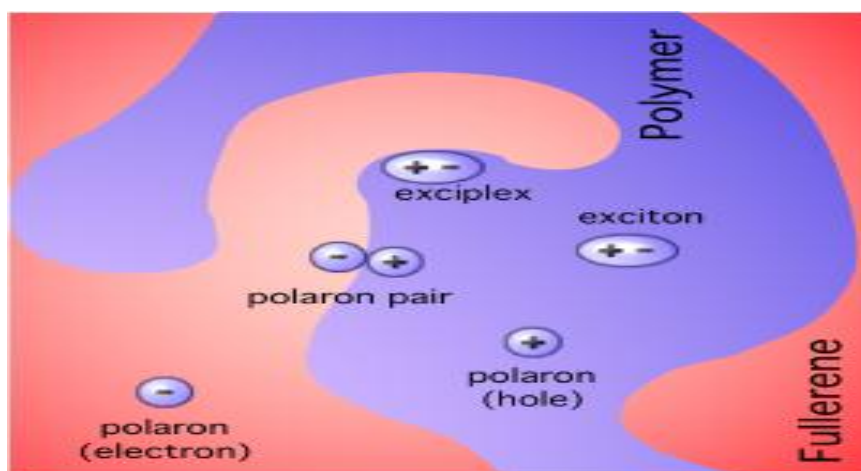
Ένα από τα βασικά κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου πολυμερούς είναι η ευκολία που μπορούμε να το ανάγουμε ή να οξειδώσουμε την αλυσίδα του. Τα συζυγή πολυμερή γίνονται αγωγά λόγω της παρουσίας ακόρεστων π-δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας. Οι δεσμοί αυτοί μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε πουλερικά ιόντα χάνοντας ή κερδίζοντας εύκολα ηλεκτρόνια χωρίς παράλληλα να επηρεάζονται οι κορεσμένοι σ-δεσμοί που συγκρατούν το πολυμερές και είναι υπεύθυνοι για τις μηχανικές τους ιδιότητες. Μια από τις σημαντικές επιπτώσεις της νόθευσης των συζυγικών πολυμερών είναι ότι συνοδεύεται από διαταραχές των χημικών δεσμών και οι οποίες περιβάλλουν τις οπές ή τα ηλεκτρόνια που προσφέρθηκαν κατά την διαδικασία της νόθευσης. Αυτές οι διαταραχές έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία επιπλέον ενεργειακών στάθμων μέσα στο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να επηρεάζονται άμεσα οι ηλεκτρικές οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες των πολυμερών. Οι διαταραγμένες αυτές περιοχές ή αλλιώς και quasi particles αποτελούν και τους φορείς φορτίου στα αγωγά πολυμερή με τα πιο σημαντικά από αυτά να είναι τα ουδέτερα **σολιτόνια (Solitons)** τα **πολαρόνια-διπολαρόνια (Polarons-Bipolarons)** και τα **εξιτόνια (excitons)**



Σχήμα 41: Ενεργειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα πολαρονίων, σολιτονίων

2.5.2 Φορείς Φορτίου

Η διαδικασία περιγραφής φορέων φορτίου στα αγώγιμα πολυμερή είναι δύσκολη καθώς έχουμε απουσία περιοδικού πλέγματος τριών διαστάσεων. Σε οργανικούς κρυστάλλους όπως το Pentacene τα άτομα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ασθενών δυνάμεων Van Der Waals ή London. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μικρού πλάτους ζώνης σθένους και αγωγιμότητας που είναι εύκολα διαταράξιμη. Η αταξία στα πολυμερικά συστήματα είναι πολύ σημαντική στην κίνηση των φορέων στην αγώγιμη/ημιαγώγιμη συμπεριφορά τους. Μία αταξία μίας διάστασης δημιουργεί πλήρως εντοπισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Αν η αταξία είναι μεγάλη τότε τα φορτία κινούνται μέσω αναπηδήσεων μεταξύ των εντοπισμένων καταστάσεων που συνοδεύονται από ένα διαταραγμένο δυναμικό. Οι (θετικές) οπές στα πολυμερή μπορούν να ταξιδέψουν πολύ εύκολα και να παρέχουν μια μέθοδο μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου μέσα από το πολυμερές. Σε γενικές γραμμές είναι γενικά αποδεκτό ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας των πολυμερών βασίζεται στην κίνηση «φορτισμένων ατελειών» μέσα στο συζυγικό πλέγμα. Οι φορείς φορτίου (είτε θετικοί p-type ή αρνητικοί n-type) είναι τα παράγωγα της οξειδωσης είτε της αναγωγής του πολυμερούς αντίστοιχα.

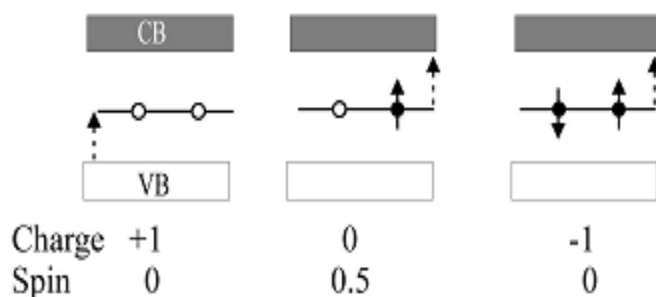


Σχήμα 42 : Φορείς φορτίου μέσα σε ένα οργανικό υλικό

2.5.2.1 Solitons

Το σολιτόνιο προκαλείται λόγω μίας δομικής ατέλειας στην συζυγία κατά μήκος μιας πολυμερικής αλυσίδας και έχει ενέργεια ίση με το μέσο του ενεργειακού χάσματος (Ground State). Η περιοχή μεταξύ δύο διαφορετικών αλλά ενεργειακά ίσων περιοχών καθορίζουν μια περιοχή μετάβασης όπου τα μήκη των δεσμών είναι ίσα. Αυτή η περιοχή καλείται σολιτόνιο επειδή μπορεί να ταξιδέψει όπως ένα απομονωμένο κύμα (solitary wave) χωρίς την διαστρέβλωση ή την απώλεια ενέργειας. Το σολιτόνιο αντιπροσωπεύεται από μια περιοχή

μετάβασης μεταξύ δύο περιοχών με εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς.

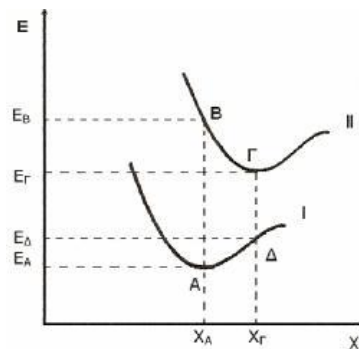


Σχήμα 43: Οι πιθανές καταστάσεις ενός σολιτονίου (ουδέτερο, θετικά και αρνητικά φορτισμένο)

Ένα ουδέτερο σολιτόνιο έχει spin $\frac{1}{2}$ ενώ ένα φορτισμένο έχει spin ίσο με το μηδέν. Αυτός ο παράξενος συσχετισμός ήταν που ανέδειξε την διαφορά ανάμεσα στους φορείς φορτίου στα αγώγιμα πολυμερή και στους φορείς στα μέταλλα και ημιαγωγούς. Σολιτόνια αναπτύσσονται μόνο στο trans-πολυακετυλένιο στο οποίο υπάρχει εκφυλισμός της θεμελιώδους κατάστασης της αλυσίδας.

2.5.2.2 Polarons-Bipolarons

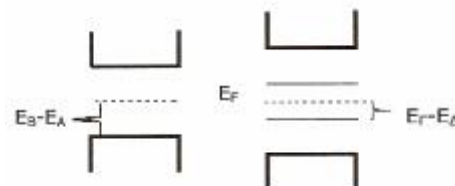
Η οξείδωση τους πολυμερούς αρχικά δημιουργεί ένα ριζικό κατιόν με spin και φορτίο. Δανειζόμενοι την ονομασία αυτή από την φυσική στερεάς κατάστασης ένα πολαρόνιο είναι ένας φορέας φορτίου (για παράδειγμα ένα ηλεκτρόνιο ή μια οπή) και συμπεριλαμβάνει την περιοχή του φορέα μαζί με την δομική παραμόρφωση που τον συνοδεύει. Σε γενικές γραμμές αποτελεί το πιο σημαντικά φορτισμένο φορτίο. Σε ένα κρυσταλλικό ανόργανο υλικό η απόθεση ενός φορτίου σε μια τοποθεσία δεν αλλάζει τα περιχώρα του καθώς το κρυσταλλικό πλέγμα είναι στέρεο. Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως και στα διαταραγμένα οργανικά υλικά. Η τοποθέτηση φορτίου σε μια συγκεκριμένη περιοχή ενός μορίου μπορεί να παραμορφώσει όλο το μόριο. Για την περίπτωση των πολυμερών η περιοχή της παραμόρφωσης μπορεί να επεκτείνεται σε μήκος μερικών μονάδων της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή των χημικών δεσμών και την εμφάνιση ενεργειακών σταθμών στο ενεργειακό χάσμα.



Σχήμα 44: Διάγραμμα Franck-Condon μιας τυπικής αλυσίδας αγώγιμου πολυμερούς. Η καμπύλη I αντιστοιχεί στην ουδέτερη αλυσίδα ενώ η II στην ανηγμένη ή οξειδωμένη αλυσίδα

Στο παραπάνω διάγραμμα στον οριζόντιο άξονα έχουμε την μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την πολυμερική αλυσίδα ενώ στον κάθετο την ενέργεια των χημικών δεσμών.

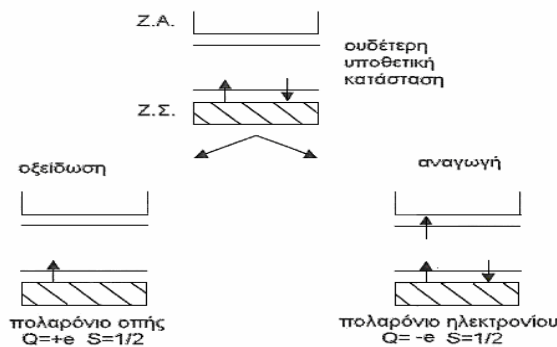
Για την περίπτωση που η αλυσίδα του πολυμερούς είναι ουδέτερη (καμπύλη I) αυτή έχει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια (βρίσκεται στην πιο ευσταθή κατάσταση) και αυτό συμβαίνει για μια συγκεκριμένη απόσταση X_A των ατόμων. Για την περίπτωση που από την αλυσίδα προστεθεί ή αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο τότε βλέπουμε από το διάγραμμα ότι η ενέργεια αυξάνει από E_A σε E_B . Επειδή όμως στην θέση β η ιονισμένη αλυσίδα δεν είναι ευσταθής παραμορφώνεται μέχρι να φτάσει στην θέση Γ.



Σχήμα 45: Μετατόπιση ενεργειακών σταθμών λόγω παραμόρφωσης της αλυσίδας

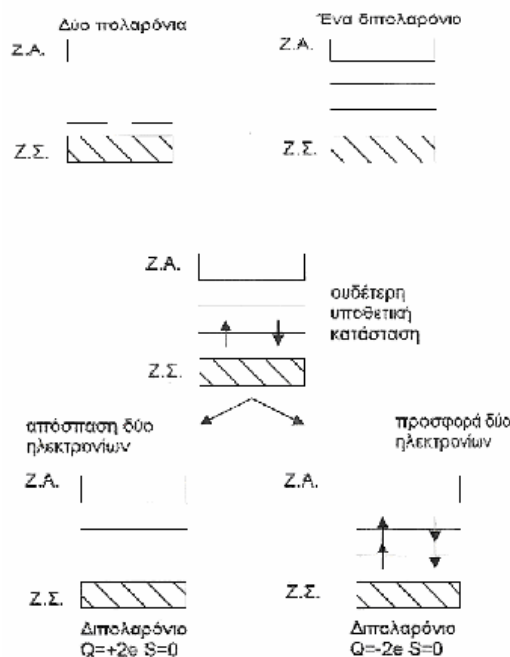
Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η παραμόρφωση της αλυσίδας προκαλεί εμφάνιση ενεργειακών στάθμων μέσα στο ενεργειακό χάσμα οι οποίες είναι εντοπισμένες στην περιοχή της διαταραχής και βρίσκονται εκατέρωθεν της στάθμης Fermi οι οποίες προέρχονται από την απόσπαση ενεργειακών στάθμων από τις αντίστοιχες γειτονικές ζώνες. Σαν αποτέλεσμα η ενέργεια που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου μειώνεται κατά μια ποσότητα $\Delta\epsilon$. Αν η $\Delta\epsilon$ είναι μεγαλύτερη της ενέργειας E_{dis} που χρειάζεται για να προκληθεί η παραμόρφωση της αλυσίδας γύρω από το φορτίο, τότε η διαδικασία εντοπισμού του φορτίου είναι ενεργειακά προτιμητέα. Η ποσότητα $\Delta\epsilon - E_{dis}$ αποτελεί ένα μέτρο σταθερότητας του πολaronίου και έχει αποδειχθεί ότι η δημιουργία ενός πολaronίου είναι ενεργειακά συμφέρουσα σε όλα τα συζυγή πολυμερή. Οι στάθμες ενός πολaronίου στο ενεργειακό χάσμα μπορούν να φέρουν μέχρι 2 ηλεκτρόνια αντίθετου spin. Όταν κάνουμε αναγωγή της πολυμερικής αλυσίδας τότε δημιουργείτε ένα πολaronίο ηλεκτρονίου και

χαρακτηρίζεται από $Q=-e$ και spin $S=1/2$, ενώ όταν κάνουμε οξείδωση της πολυμερικής αλυσίδας δημιουργείται ένα πολαρόνιο οπής με $Q=+e$ και $S=1/2$



Σχήμα 46: Πολαρόνιο οπής και πολαρόνιο ηλεκτρονίου

Εδώ παρατηρούμε ότι στα πολάρνια ηλεκτρονίου εμφανίζονται δύο απορροφήσεις από την στιγμή που η κάτω πολαρονική στάθμη είναι πλήρης. Το ερώτημα είναι το τι θα συμβεί αν ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο αφαιρεθεί ή προστεθεί στην αλυσίδα του πολυμερούς. Τι είναι πιο ενεργειακά προτιμητέο? Να αφαιρεθεί το δεύτερο ηλεκτρόνιο από το πολαρόνιο που έχει ήδη σχηματιστεί με την αφαίρεση του πρώτου ηλεκτρονίου, ή να αφαιρεθεί από κάποια άλλη θέση της αλυσίδας? Για την πρώτη περίπτωση θα έχουμε το σχηματισμό ενός **διπολαρονίου** (bipolaron), ενώ στη δεύτερη περίπτωση θα έχουμε το σχηματισμό δύο πολαρονίων



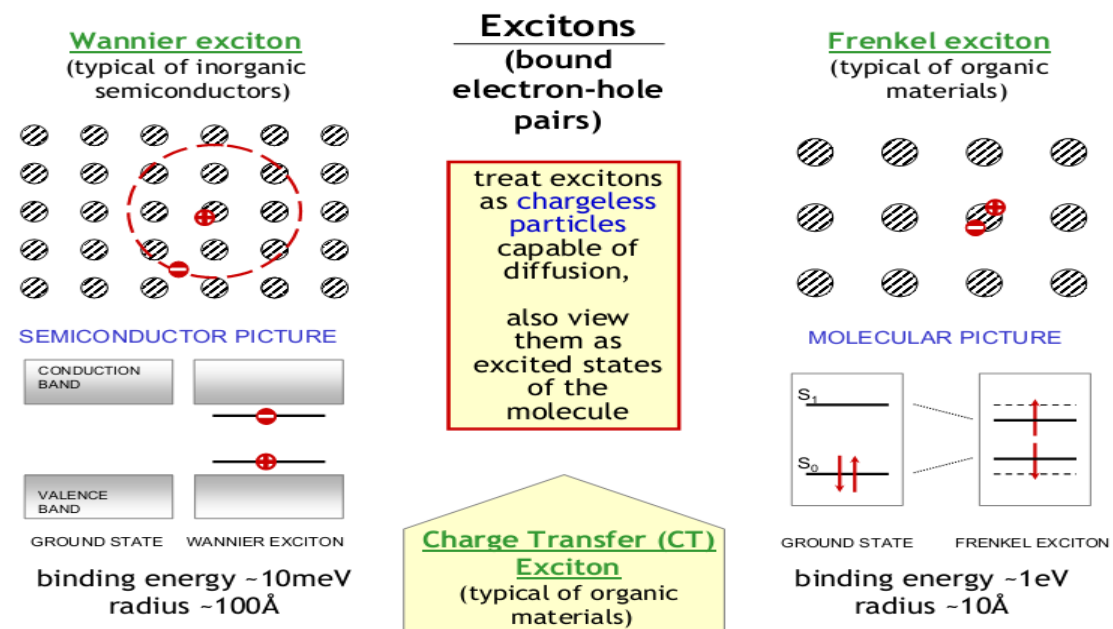
Σχήμα 47: Δημιουργία ενός διπολαρονίου

Η ενέργεια παραμόρφωσης της αλυσίδας για τη δημιουργία ενός διπολαρονίου, μπορεί να είναι σχεδόν ίση με την ενέργεια παραμόρφωσης για τη δημιουργία δύο πολαρονίων σε ορισμένα

συζυγή πολυμερή. Όμως η μείωση της ενέργειας ιονισμού των δύο ηλεκτρονίων στην περίπτωση του διπολαρονίου ($2\Delta_{\epsilon_b}$) είναι μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση των δύο πολαρονίων ($2\Delta_{\epsilon_p}$). Αυτό εξηγεί γιατί προτιμάται κάποιες φορές σαν κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας η δημιουργία ενός διπολαρονίου αντί δύο πολαρονίων, αν και υπάρχει άπωση μεταξύ των ομώνυμων φορτίων. Συνεπάγεται ότι τα διπολαρόνια έχουν πάντοτε spin ίσο με το μηδέν και φορτίο κατά απόλυτη τιμή διπλάσιο του από αυτό του ηλεκτρονίου.

2.5.2.3 Excitons

Ένα **εξιτόνιο** είναι ένα διεγερμένο quasi particle σε ένα στερεό το οποίο δημιουργείται από ένα Coulomb-Bound ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής και είναι πιο εμφανές στους οργανικούς ημιαγωγούς σε σύγκριση με τα ανόργανα αντίστοιχα τους (καθώς η διηλεκτρική σταθερά είναι μικρότερη στα οργανικά το μήκος της προβολής είναι μεγαλύτερο). Για την περίπτωση που ένα ζευγάρι περιορίζεται σε μία μοριακή μονάδα χρησιμοποιούμε το όνομα **Frenkel exciton** ενώ ο αδύναμος τύπος δέσμησης που επεκτείνεται κατά μήκος πολλών μοριακών μονάδων ονομάζεται **Wannier-Mott exciton**. Η ενδιαμέση περίπτωση όπου ένα exciton επεκτείνεται πέρα από μερικές παρακείμενες μοριακές μονάδες, μπορεί να ονομαστεί exciton μεταφοράς φορτίου (**charge-transfer exciton**).



Σχήμα 48: Οι τρεις τύποι εξιτονίου

Τα εξιτόνια είναι ηλεκτρικά ουδέτερα μόνο μέσω συμπεριφοράς διπόλου. Στα οργανικά υλικά τα δύο φορτία αισθάνονται μια ισχυρή αμοιβαία έλξη και συνήθως παραμένουν σε ένα μόριο. Φαίνεται να υπάρχουν ειδικές περιπτώσεις στις οποίες τα δύο σωματίδια παραμένουν σε γειτονικά μόρια ίδιου τύπου. Σε αντίθεση έχουμε τα

πολαρόνια. Η κατάσταση του spin για τους δύο φορείς φορτίου είναι σημαντική. Όταν δύο spin-vectors προσθέτονται και μας κάνουν μηδέν τότε έχουμε ένα “**single exciton**”. Τα singlet exciton είναι αυτά που δημιουργούνται μέσω φωτός λόγω συγκεκριμένων κανόνων επιλογής. Ο άλλος τύπος εξιτονίων είναι τα τριπλά εξιτόνια (**triplet excitons**) τα οποία έχουν μη μηδενικό spin vector κάτι που γίνεται δυνατό μέσω τριών διαφορετικών συνδυασμών. Μονά και τριπλά εξιτόνια μπορούν να δημιουργηθούν λόγω της αλληλεπίδρασης που υπάρχει μετά την έκχυση του φορτίου. Θεωρητικά αυτό ακολουθά μια αναλογία 1/3 (μόνο το 1/4 είναι μονού τύπου). Η ενέργεια δέσμωσης των απλών εξιτονίων είναι περίπου στο 0.3 eV στο για τα οργανικά (σε σύγκριση με 0.01 eV στους κλασσικούς ημιαγωγούς). Τα εξιτόνια έχουν συγκεκριμένη διάρκεια ζωής τυπικά της τάξεως μερικών ns στους οργανικούς ημιαγωγούς μετά την οποία επανασυνδέονται ακτινοβολώντας. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται photoluminescence (φωτοφωταύγεια). Τα τριπλά εξιτόνια γενικά έχουν χαμηλότερες ενέργειες και μεγαλύτερους χρόνους ζωής. Γενικά ο χρόνος ζωής τους μπορεί να είναι της τάξεως των μερικών millisecond.

Πως όμως ένα εξιτόνιο μεταφέρεται από το κύριο υλικό μας στο υλικό νόθευσης? Αυτό γίνεται μέσω 3 διαδικασιών:

- A. Radiative Transfer
- B. Forster Transfer
- C. Dexter Transfer

Radiative Transfer

Μεταφορά της ενέργειας διέγερσης μέσω ακτινοβολούμενης απενεργοποίησης ενός δότη και επαναπορρόφηση του εκπεμπόμενου φωτός από ένα δέκτη.

Η πιθανότητα της μεταφοράς δίνεται προσεγγιστικά από την σχέση

$$P_{r,t} \propto [A]\chi J$$

J : Το ολοκλήρωμα της φασματικής επικάλυψης

[A]: Η συγκέντρωση του δέκτη

χ : Το πάχος του δείγματος

Forster Transfer

Ένας μηχανισμός διέγερσης που μπορεί να προκύψει μεταξύ μοριακών οντοτήτων που χωρίζονται από αποστάσεις που υπερβαίνουν το άθροισμα των Van der Waals ακτίνων τους. Περιγράφεται σαν μια αλληλεπίδραση μεταξύ των dipole moments. Η σταθερά μεταφοράς δίνεται από:

$$k_D \rightarrow A = \frac{K^2 J 8.8 \times 10^{-28} \text{ mol}}{n^4 \omega r^6}$$

Όπου

K: είναι ένας παράγοντας προσανατολισμού

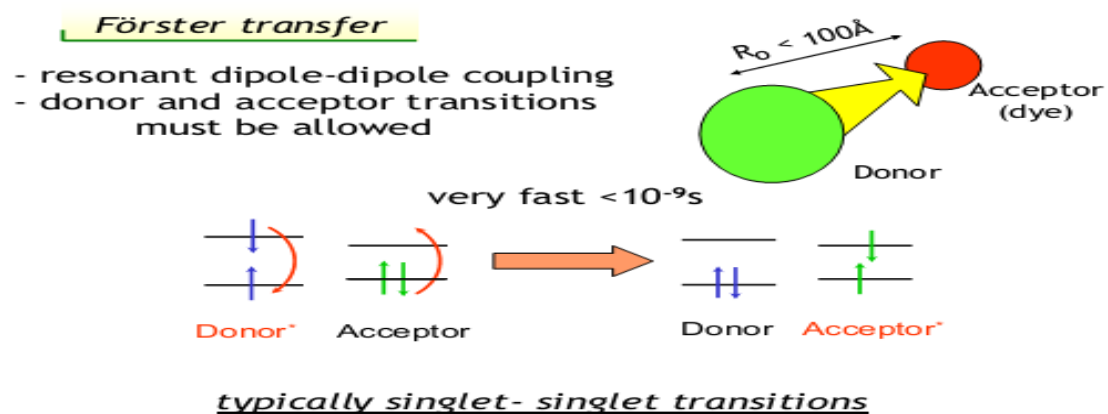
n: Ο δείκτης περίθλασης του υλικού

ω : Η διάρκεια ζωής της ακτινοβολίας του δότη

r: Η απόσταση (cm) μεταξύ του δότη(D) και του αποδέκτη(A)

j: Η τροχιακή επικάλυψη μεταξύ του φάσματος απορρόφησης του δέκτη και του φθορισμού του δότη.

r_0 : Είναι το critical quenching radius του οποίου η απόσταση είναι αυτή για την οποία $k_D \rightarrow A$ και είναι ίση με το αντίστροφο της ζωής ακτινοβολίας.



Σχήμα 49: Forster Transfer

Dexter excitation transfer

Είναι η μεταφορά μέσω διέγερσης που προκύπτει σαν αποτέλεσμα ενός μηχανισμού ανταλλαγής ηλεκτρονίων. Απαιτεί την επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων του δότη ενέργειας και του δέκτη ενέργειας. Είναι κυρίαρχος μηχανισμός σε triplet-triplet energy transfer. Η σταθερά ρυθμού μεταφοράς k_{ET} δίνεται από την σχέση

$$k_{ET} \propto [h/(2\pi)]P^2 J \exp[-2r/L]$$

Όπου

r: είναι η απόσταση μεταξύ δότη και αποδέκτη

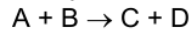
L,P:σταθερές

J: το ολοκλήρωμα της φασματικής επικάλυψης

Dexter transfer

diffusion of excitons from donor to acceptor

'Wigner-Witmer spin conservation rules'

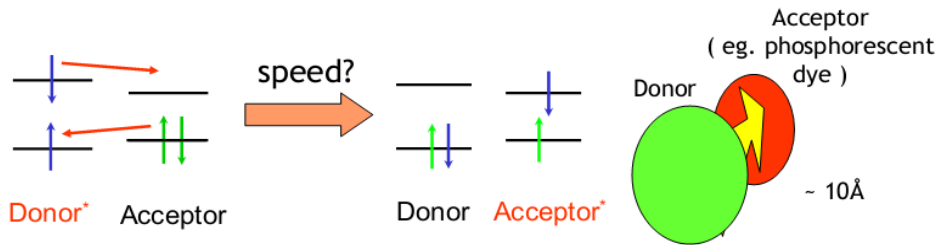


total spin of reactants: $(S_A+S_B), (S_A+S_B-1), \dots, |S_A-S_B|$

total spin of products: $(S_C+S_D), (S_C+S_D-1), \dots, |S_C-S_D|$

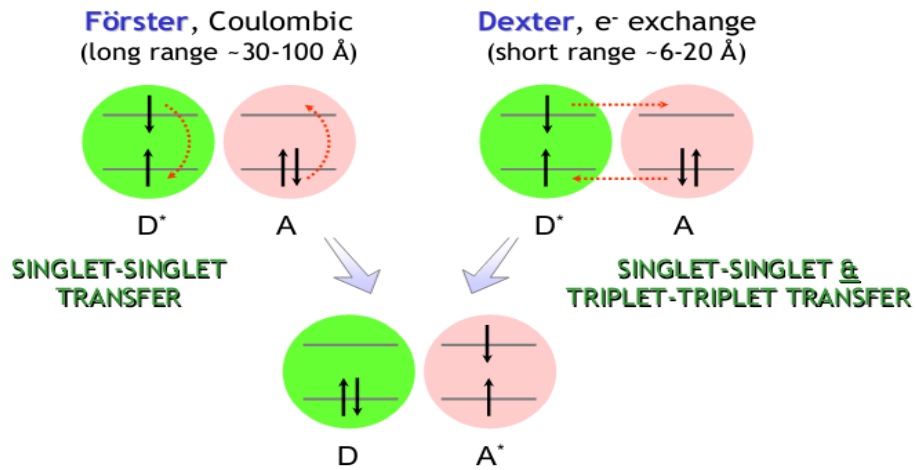
reaction allowed if two sequences have a number in common

only singlet-singlet, triplet-triplet allowed

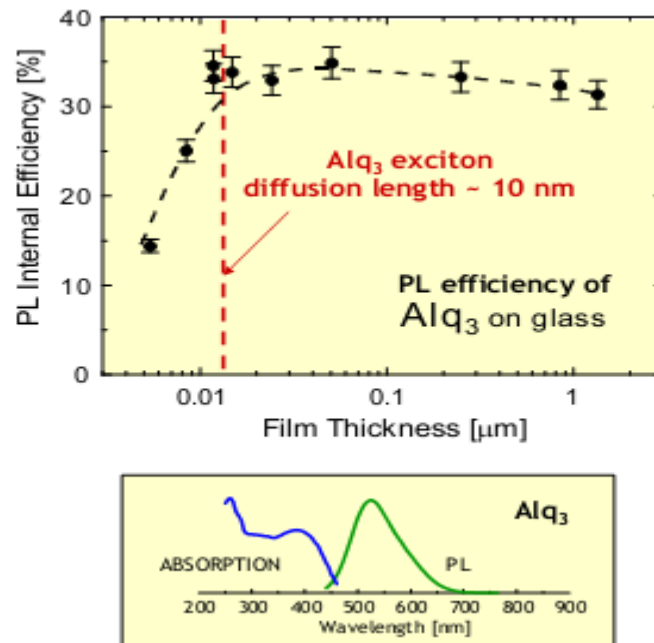


Σχήμα 50: Dexter Transfer

Nonradiative Energy Transfer



Σχήμα 51: forster dexter transfer



Σχήμα 52: Διάχυση εξιτονίων. Εάν η μεταφορά της ενέργειας προκύπτει μεταξύ ίδιου τύπου μορίων δότη και αποδέκτη χρησιμοποιούμε την έννοια energy migration. Για την μέτρηση της διάχυση των εξιτονίων έχουν 4 τρόπου α) Built quenching, b) surface quenching c) bimolar recombination d) photoconduction. Στο σχήμα αυτό έχουμε μικρή επικάλυψη μεταξύ Alq₃ απορρόφηση και luminescence σε μικρή ακτίνα Forster -12 Å. Από την στιγμή που το μέγεθος του των μορίων του Alq₃ είναι -10 Å η μεταφορά της ενέργειας forster μπορεί να διευκολύνει την διάχυση των εξιτονίων.

2.6 Μεταφορά φορτίου σε οργανικά υλικά

Σε διαταραγμένα(disordered) συστήματα σχετικά μικρής τάξης μεγέθους(π.χ οργανικοί ημιαγωγοί κατασκευασμένοι μέσω spin coating) οι φορείς φορτίου περιορίζονται σε διαφορετικές μοριακές περιοχές και η μεταφορά φορτίου προκύπτει από μια διαδικασία που ονομάζεται hopping(αγωγιμότητα μέσω αλμάτων). Λόγω της διαταραχής μπορεί κάποιος να φανταστεί ότι τα γειτονικά μόρια είναι διαφορετικά ευθυγραμμισμένα και οι αποστάσεις τους μεταβάλλονται κατά μήκος της συσκευής. Έτσι οι φορείς φορτίου μπορούν να μετακινηθούν μόνο μέσω ενός συνδυασμού «tunneling» για να καλύπτουν την απόσταση και «thermal activation» για να μεταπηδούν σε ενέργεια.

Το 1950 ο Rudolph A. Marcus(**Marcus Theory**) (Νόμπελ χημείας 1992) πρότεινε ένα Hopping Rate (άλματα ανά δευτερόλεπτο) ο οποίος είναι κατάλληλος για να περιγράψει την τοπική μεταφορά φορτίου. Η εξίσωση που πρότεινε, για τον ρυθμό αλμάτων από μία περιοχή «I» σε μια περιοχή «j» κατά μήκος της απόστασης r_{ij} είναι:

$$V_{ij} = \frac{|I_{ij}|^2}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda kT}} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ij} + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right)$$

Όπου:

I_{ij} , είναι το ολοκλήρωμα της μεταφοράς(για παράδειγμα η αλληλοεπικάλυψη της κυματοσυνάρτησης μεταξύ δύο περιοχών I και j η οποία είναι ανάλογη με την συνεισφορά tunneling.

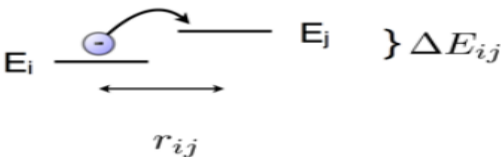
λ , είναι η ενέργεια αναδιοργάνωσης(reorganization energy) που σχετίζεται με την polaron relaxation η οποία μερικές φορές ονομάζεται self-trapping(το μόριο παραμορφώνεται από το φορτίο το οποίο οδηγεί σε (lattice) polarization χαμηλώνοντας έτσι την ενέργεια της περιοχής.

kT , είναι η θερμική ενέργεια

ΔG_{ij} , προκύπτει λόγω δύο διαφορετικών ενεργειακών συνεισφορών.

Πιο συγκεκριμένα την διαφορά της ενέργειας μεταξύ δύο διαφορετικών περιοχών. Στα διαταραγμένα συστήματα η πυκνότητα των καταστάσεων συχνά υπολογίζεται από μία εκθετική ή Gaussian κατανομή έτσι ώστε η ενέργεια της κάθε περιοχής να είναι από αυτήν την κατανομή. Η ολοκλήρωση πάνω σε όλες της ενέργειες της κάθε περιοχής απλά αποδίδει την δεδομένη ενεργειακή κατανομή(π.χ μια Gaussian). Η ΔG_{ij} είναι απλά η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο τοποθεσιών. Έτσι η μεταπήδηση από την μία μοριακή περιοχή στην άλλη είναι ανάλογη με το tunneling και ένα εκθετικό όρο ανάλογο με την διαφορά ενέργειας της περιοχής και το self trapping του φορτίου στην αρχική μοριακή τοποθεσία.

Για ένα δεδομένο μόριο η διευσθέτηση μπορεί να υπολογιστεί με την βοήθεια των molecular dynamics και τα ολοκληρώματα μεταφοράς μεταξύ διαφορετικών πιθανών ζευγαριών μορίων που δημιουργούν περιοχές I και j αντίστοιχα και μπορούν να υπολογιστούν από την κβαντική χημεία. Ένας απλούστερος αλλά παράλληλα πιο γενικός τρόπος για να υπολογίσουμε τον ρυθμό αναπήδησης είναι ο λεγόμενος ρυθμός **Miller-Abrahams(VRH Model)**. Εδώ οι συνεισφορές του tunneling και της thermal activation είναι ακόμα πιο συγκεκριμένες.

$$V_{ij} = V_o \exp(-\gamma r_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right)$$


V_o : είναι ο μέγιστος ρυθμός αναπήδησης (μερικές φορές αποκαλείται και σαν συχνότητα απόπειρας-απόδρασης)

γ : είναι το αντίστροφο της ακτίνας εντοπισμού η οποία μας δείχνει πόσο καλά μπορούν οι φορείς φορτίου να «tunnel» κατά μήκος της διαδρομής r_{ij} μεταξύ μιας περιοχής I και j.

Πράγματι ο πρώτος όρος υποδηλώνει την συμπεριφορά tunneling. Η θερμική ενεργοποίηση προέρχεται από ένα όρο του Boltzmann όπου η αναπήδηση προς τα πάνω σε ενέργεια, για παράδειγμα $\Delta E_{ij} > 0$. Εάν η διαδικασία αναπήδησης είναι από μία αρχική κατάσταση «I» χαμηλότερη σε ενέργεια από την τελική κατάσταση «j» είναι δύσκολο από ένα εκθετικό πέναλτι. Η αναπήδηση προς το κάτω σε ενέργεια ($\Delta E_{ij} < 0$) υπολογίζεται να είναι πάντα σχετικά εύκολη: ολόκληρος ο δεύτερος όρος, ο όρος Boltzmann αντικαθιστάται από 1. Στον ρυθμό Miller-Abrahams, οι μοριακές λεπτομέρειες συχνά παραβλέπω και έτσι αντί για τα ολοκληρώματα μεταφοράς υπολογίζουμε μόνο την attempt to escape συχνότητα. Αντί για την ενέργεια αναδιοργάνωσης, θεωρούμε μόνο τις energetic site differences που προκύπτουν από μία (συχνά Gaussian) κατανομή πυκνότητας καταστάσεων. Και τα δύο μοντέλα (Marcus και Miller-Abraham) χρησιμοποιούνται ανάλογα σε διαφορετικές περιπτώσεις και παρόλο που δεν είναι ακριβώς ίδια μπορούν να μας δώσουν πανομοιότυπα αποτελέσματα κάτω από πολλές συνθήκες. Παρόλα αυτά είναι αρκετά ασφαλές να πούμε ότι το μοντέλο του Marcus έχει μεγαλύτερη επιστημονική εφαρμογή.

Τώρα θα αναρωτηθούμε γιατί είναι σημαντικό να μπορούμε να υπολογίζουμε τον ρυθμό αλμάτων όταν σκεφτόμαστε την μεταφορά φορτίου στα οργανικά υλικά?

Εάν κάποιος γνωρίζει τον αριθμό των μοριακών περιοχών κατά μήκος (L) της συσκευής, ο οποίος είναι ο συντηρητικός αριθμός του αριθμού αναπήδησεων (N) που χρειάζεται ο φορέας φορτίου για να ταξιδέψει κατά μήκος όλης της συσκευής, και το χρόνο που χρειάζεται ανά άλμα

$t = \frac{1}{v_{ij}}$ κάποιος μπορεί να υπολογίσει την ταχύτητα u.

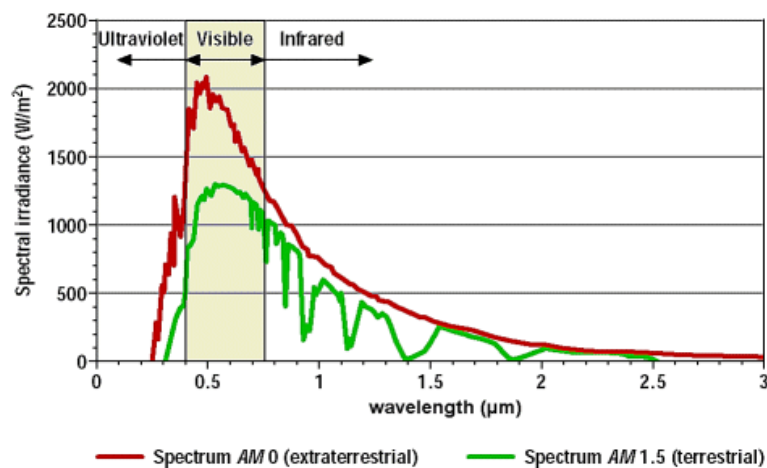
$$u = \frac{L}{(Nt)} = \frac{L}{v_{ij} N} = \frac{L}{v_{ij} r_{ij}}$$

Εδώ r_{ij} είναι η μέση απόσταση που διανύεται ανά μία αναπήδηση. Εάν η ταχύτητα είναι γνωστή τώρα παράλληλα μπορούμε να μάθουμε και την ευκινησία των φορέων φορτίου κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την φυσική ημιαγωγών. Η ευκινησία (μ) σχετίζεται με την ταχύτητα ολίσθησης (u), με τη κινητήρια δύναμη της, το ηλεκτρικό πεδίο (F), έτσι ώστε $u = \mu F$. Σε αυτή την «αφανή» παράμετρο (μ) μπορεί να κρυφτεί πολύ ουσιώδης πληροφορία για την μεταφορά φορτίου ειδικά όταν μιλάμε για διαταραγμένα (disordered) υλικά.

Έτσι η ταχύτητα των φορέων φορτίου μπορεί να υπολογιστεί μέσα από την γνώση του ρυθμού αναπήδησης καθώς και τον χρόνο που χρειάζεται κάθε αναπήδηση και φυσικά τον αριθμό των αναπήδησεων. Εναλλακτικά η ταχύτητα u μπορεί υπολογιστεί πειραματικά μετρώντας τον χρόνο μετάβασης των φορέων φορτίου κατά μήκος μιας συσκευής γνωστού πάχους. Με αυτό τον τρόπο μια απευθείας σύγκριση της πειραματικής διαδικασίας αλλά και της εξομοίωσης είναι δυνατή αλλά και επιθυμητή για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε καλύτερα πως η μεταφορά φορτίου λειτουργεί. Για την πειραματική εύρεση της μεταφοράς φορτίου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα κατάλληλο και απλό πείραμα, το “transient photocurrent” ή αλλιώς γνωστό και σαν TOF (Time Of Flight) μέτρηση.

2.7 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

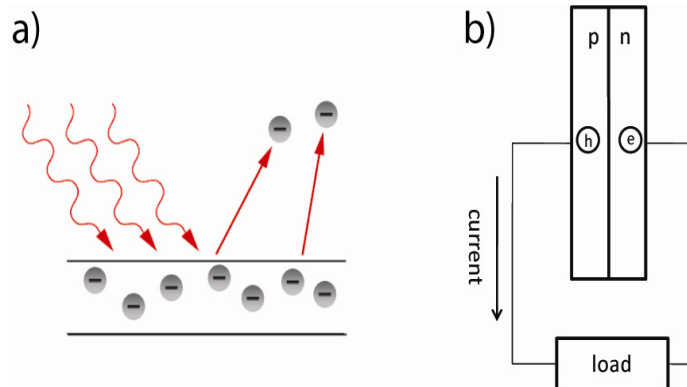
Οι φωτοβολταϊκές κυψέλες παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από τον ήλιο μέσα από πολλαπλά βήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. Όπως γνωρίζουμε το φως αποτελείται από πακέτα ενέργειας που ονομάζονται φωτόνια. Η ενέργεια τους εξαρτάται από την συχνότητα τους ή αλλιώς το χρώμα του φωτός. Το ηλιακό φάσμα κυμαίνεται από υπεριώδεις μήκη κύματος έως και το υπέρυθρο. Από την προσπίπτων ηλιακή ενέργεια μόνο το 30% αυτής βρίσκεται στο ορατό φάσμα ενώ περίπου το 50% αυτής βρίσκεται στο υπέρυθρο. Τα ηλεκτρόνια στο υπεριώδεις και στο ορατό φάσμα έχουν την δυνατότητα να αντλήσουν ηλεκτρόνια στο ημιαγωγίμο υλικό και αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία φορτίου. Παρόλα αυτά το υπέρυθρο φάσμα είναι πολύ ασθενές για την δημιουργία ηλεκτρισμού χρησιμοποιώντας συμβατική τεχνολογία φωτοβολταϊκών



Σχήμα 53: Ηλιακό Φάσμα

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Edmund Becquerel ένα γάλλο πειραματικό φυσικό που πειραματίστηκε με μία ηλεκτρολυτική κυψέλη φτιαγμένη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ο Becquerel ανακάλυψε ότι συγκεκριμένα υλικά παράγουν μικρά ποσά ηλεκτρικού ρεύματος όταν εκτεθούν στο φως. Το 1905 ο Einstein επεξήγησε το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο το οποίο έθεσε τις βάσεις για την θεωρητική κατανόηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Όταν φωτόνια στο υπεριώδες φάσμα ακτινοβολούν πάνω σε μία μεταλλική επιφάνεια, ελεύθερα ηλεκτρόνια δραπετεύουν από την επιφάνεια αυτή λόγω της διεγερόμενης ενέργειας που παίρνουν από το προσπίπτων φως. Έπειτα εκτινάσσονται στην ατμόσφαιρα. Στις περισσότερες περιπτώσεις όταν φωτόνια που έχουν απορροφηθεί από ένα υλικό αντλούν ηλεκτρόνια από την θεμελιώδη κατάσταση στην διεγερμένη, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αμέσως χαλαρώνουν πάλι πίσω στην θεμελιώδη κατάσταση. Όμως στις φωτοβολταϊκές συσκευές τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι παραγόμενες οπές στην θεμελιώδη

κατάσταση θα πρέπει να συλλέγονται ξεχωριστά ώστε να παράγεται ενέργεια.



Σχήμα 54: α) Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο β) Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο αποτελείται από 4 βήματα:

- 1) Απορρόφηση του φωτός
- 2) Δημιουργία φορτίου
- 3) Μεταφορά φορτίου
- 4) Συλλογή Φορτίου

Η απορρόφηση φορτίου συμβαίνει αν το υλικό μας έχει ημιαγώγιμες ιδιότητες που ανταποκρίνονται στο προσπίπτον φως. Το πόσο πολύ θα μπορεί να απορροφήσει το υλικό εξαρτάται από το ενεργειακό του χάσμα (Band Gap) και από το intrinsic extinction coefficient. Το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία φορτίου. Όταν τα προσπίπτον φωτόνια συναντήσουν τα ηλεκτρόνια στην θεμελιώδη κατάσταση οι ανόργανοι ημιαγωγοί δημιουργούν ελεύθερους φορείς φορτίου. Στους οργανικούς ημιαγωγούς όμως τα διεγερόμενα ηλεκτρόνια χαλαρώνουν για λίγο και μετά δημιουργούν εξιτώνια, δηλαδή ένα ζεύγος οπής-ηλεκτρονίου. Για την δημιουργία αποδοτικών οργανικών φωτοβολταϊκών θα πρέπει να έχουμε αποδοτικό διαχωρισμό των εξιτονίων επειδή η ενέργεια που τα συγκρατεί (binding energy) είναι μεγάλη. Μόλις τα εξιτώνια διαχωριστούν το επόμενο βήμα είναι η διαδικασία μεταφοράς του φορτίου στα ηλεκτρόδια μέσω συγκριμένων οδών. Κατά την διάρκεια της μεταφοράς φορτίου εάν το μέσο διάδοσης έχει πλατώματα όπως παγίδες φορτίου ή «φραγμούς» που εμποδίζουν την μεταφορά φορτίου η απόδοση της κυψέλης μειώνεται. Αν μπορούσαμε να αφαιρούσαμε αυτόν τον μηχανισμό απώλειας κατά την διάρκεια της μεταφοράς φορτίου θα αυξάναμε την απόδοση της κυψέλης. Το τελευταίο βήμα είναι η συλλογή του φορτίου η οποία προκύπτει όταν τα μεταφερόμενα φορτία συλλέγονται από το ημιαγώγιμο στρώμα στην άνοδο ή κάθοδο της διεπαφής. Όταν η διεπαφή δεν είναι βελτιστοποιημένη μπορεί να δημιουργήσει dissipating sink των μεταφερόμενων φορτίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Κεφάλαιο 3^ο Βασικές Εφαρμογές

Οι «αδυναμίες» του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι αυτές που δίνουν ώθηση στην έρευνα και εμπορική εκμετάλλευση των προϊόντων βασισμένα στους οργανικούς ημιαγωγούς. OLED, OFET, OLASER, ORFID, OPVC αποτελούν μερικές μόνο από αυτές τις εφαρμογές. Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο αποτελεί το πιο κοινό υλικό για κατασκευή ανόργανων ημιαγωγών. Παρόλη την κυριαρχία του είναι ένα υλικό άκαμπτο, απαιτεί υψηλό κόστος επεξεργασία και οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες εξαρτώνται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του κρυστάλλου. Όσο μικρότεροι είναι οι κόκκοι του κρυστάλλου τόσο περισσότερα τα όρια κόκκων όπου ένας φορέας φορτίου θα συναντήσει. Τα όρια των κόκκων αποτελούν παγίδες, που εγκλωβίζουν τους φορείς φορτίου και περιορίζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση. Οι διαδικασίες για την αύξηση του μεγέθους των κόκκων απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες όμως είναι μη συμβατές με εύκαμπτα υποστρώματα (στα οποία εναποτίθενται τα ημιαγωγικά κυκλώματα). Δεν είναι όμως μόνο οι υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας που δημιουργούν προβλήματα στην ευκαμψία. Γενικά το κρυσταλλικό πλέγμα είναι δύσκαμπτο. Θεωρητικά αν εναποθέσουμε ένα φύλλο πυριτίου σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα όταν καμπτεί το υπόστρωμα η κρυσταλλική δομή του πυριτίου να υποστεί ζημιές και ακόμα περισσότερα όρια κόκκων να δημιουργηθούν. Αυτό είναι επιζήμιο για τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες και σαν αποτέλεσμα θα έχουμε μια συσκευή με ασταθή απόδοση. Βέβαια εδώ αξίζει να αναφέρουμε ότι μπορούμε να δημιουργήσουμε λεπτά φιλμ άμορφου πυριτίου πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα, άλλα στα τελευταία λόγω της απουσίας κρυσταλλικού πλέγματος η ηλεκτρονική τους απόδοση θα είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από την απόδοση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Παρόλα παραμένει αρκετά καλή για διάφορες εφαρμογές π.χ σε οθόνες TFT. Και πάλι όμως οι θερμοκρασίες που απαιτούνται για την απόκτηση φιλμ άμορφου πυριτίου μεγάλης απόδοσης δεν είναι συμβατές με εύκαμπτα υποστρώματα. Όσον αφορά το κόστος τα ηλεκτρονικά πυριτίου είναι και θα συνεχίσουν να παραμένουν μια ακριβή τεχνολογία. Η παραγωγή πυριτίου για ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι μια ακριβή διαδικασία, όπως επίσης ακριβά είναι και τα επόμενα βήματα που απαιτούνται για την παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων από πυρίτιο π.χ εξάτμιση υπό κενό ή η λιθογραφία. Λόγω του υψηλού κόστους η εφαρμογή του σε μεγάλης κλίμακας low-end ηλεκτρονικά δεν είναι πιθανή. Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν τους περιορισμούς που έχει το πυρίτιο και τους φραγμούς που θέτει στην βιομηχανία της ηλεκτρονικής. Σε αυτό το σημείο έρχονται οι οργανικοί ημιαγωγοί και οι εφαρμογές τους για να καλύψουν το κενό στο οποίο «υστερούν» οι οργανικοί ημιαγωγοί. Τα πολυμερή μπορούν να τεντωθούν και να καμφθούν χωρίς να σπάσουν. Παράλληλα με την κάμψη τους διατηρούν τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, επειδή δεν

υπάρχει ομοιοπολικό κρυσταλλικό πλέγμα για να διαταραχθεί. Επίσης οι θερμοκρασίες επεξεργασίας τους είναι συμβατές με εύκαμπτα υποστρώματα , για τον απλό λόγο ότι η θερμική ισορροπία των οργανικών υλικών είναι γενικά συγκρίσιμη με αυτή των πλαστικών υποστρωμάτων , δίνοντας τους την ευκαιρία να αποκτήσουν πρόσβαση σε αγορές απροσπέλαστες για το πυρίτιο. Παράλληλα κάνουν χρήση χαμηλού κόστους παραγωγικών διαδικασιών που είναι πολύ πιο χαμηλού κόστους. Στο χαμηλό κόστος συμβάλει και η δυνατότητα παραγωγής μεγάλων επιφανειών που μπορούν να παραχθούν σε πολύ μικρά χρονικά διαστήματα . Σίγουρα η ηλεκτρονική τους απόδοση μπορεί να είναι χειρότερη ή τουλάχιστον όχι τόσο καλή σε σχέση με το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο αλλά παρόλα αυτά θεωρείται αρκετά καλή για πάρα πολλές εφαρμογές.

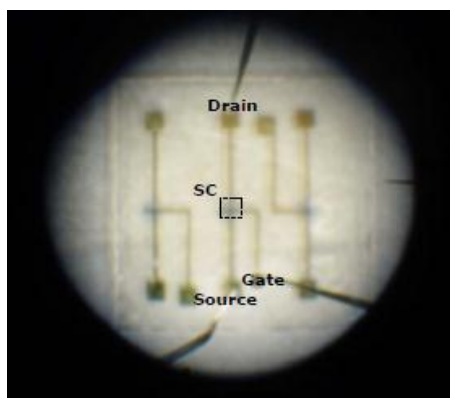
3.1 OFET

3.1.1 Γενικά για τα OFET

Τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET, Organic Field Effect Transistor) αποτελούν τα βασικά δομικά στοιχεία για εύκαμπτα ολοκληρωμένα κυκλώματα και οθόνες. Τα τελευταία χρόνια έχουν αποκτήσει θεαματική βελτίωση στις επιδόσεις τους κάτι που τα καθιστά πλέον μια πολύ ανταγωνιστική τεχνολογία.

Ένα FET λέγεται οργανικό όταν το ημιαγωγίμο στρώμα του αποτελείται από οργανικά μόρια ή πολυμερή, παρόλο που άλλα συστατικά του μπορεί να μην είναι οργανικά υλικά. Ως εκ τούτου ο όρος “οργανικό τρανζίστορ” δεν καθορίζεται συγκεκριμένα, αλλά χρησιμεύει σαν ένας γενικός όρος για μια μεγάλη ποικιλία τρανζίστορ. Από τρανζίστορ με ένα μόνο ημιαγωγίμο στρώμα, μέχρι ένα πλήρες οργανικό τρανζίστορ. Αυτές οι διαφορετικές έννοιες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το ημιαγωγίμο υλικό (μικρά μόρια ή πολυμερή), το ποσοστό των ανόργανων συστατικών, (υπόστρωμα, μονωτικό υλικό, ηλεκτρόδια) και της σχεδίασης (top gate or bottom gate electrode).

Τα FET προτάθηκαν για πρώτη φορά το 1930 από τον J.E Lilienfeld ο οποίος τα κατοχύρωσε με την ανάλογη πατέντα. Ο Lilienfeld πρότεινε ότι ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου συμπεριφέρεται σαν πυκνωτής με ένα αγωγίμο κανάλι μεταξύ της πηγής (Source) και του απαγωγού (Drain). Η τάση που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο της πύλης δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο ελέγχει την ποσότητα των φορέων φορτίου που ρέουν μέσα στο σύστημα. Το πρώτο FET σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε το 1960 από τους Kahng και Atalla χρησιμοποιώντας ημιαγωγό οξειδίων μετάλλου (Metal-Oxide-Semiconductor (MOSFET) και 27 χρόνια αργότερα οι Koezuka και οι συνάδελφοι του παρουσίαζαν το πρώτο οργανικό transistor βασισμένο σε ένα πολυμερές από μόρια thiophene. Το thiophene είναι ένα είδος συζυγικού πολυμερούς με αγωγίμες ιδιότητες το οποίο κατέστησε περιττή την χρήση των ακριβών οξειδίων μετάλλου και άνοιξε το δρόμο για την δημιουργία φτηνών οργανικών ηλεκτρονικών.



Εικόνα 13 Φωτογραφία ενός ολοκληρωμένου OFET

Οι σημαντικότερες παράμετροι που μας ενδιαφέρουν σε ένα FET είναι:

- Η **ευκινησία** των φορέων του (charge carrier mobility), δηλαδή το πόσο γρήγορα κινούνται τα ηλεκτρόνια και οι οπές
- Ο **λόγος ρεύματος ON/OFF**, δηλαδή το πόσο γρήγορα και αποδοτικά μπορούμε να διαμορφώσουμε την ροή του ρεύματος μέσα από το ημιαγωγίμο κανάλι
- Η **τάση κατωφλίου**

Η **ευκινησία** (μ) εκφράζεται από την μέση ταχύτητα των φορέων φορτίων λόγω επιβολής εξωτερικής τάσης ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου και μετριέται σε m^2 / Vs . Τυπικές τιμές είναι γύρω στο 10^{-1} ενώ αυτή την στιγμή κορυφαία ακαδημαϊκά γκρουπ και εταιρείες παράγουν συσκευές με ευκινησίες κοντά στο 1.

Δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$U_d = \mu * E$$

Η **συχνότητα ON/OFF** είναι ο ρυθμός μεταξύ πηγής και απαγωγού του FET μεταξύ των καταστάσεων ON και OFF δηλαδή η ταχύτητα μεταγωγής

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_{GS} - V_T)^2$$

where

I_{DS} is the current between the drain and source

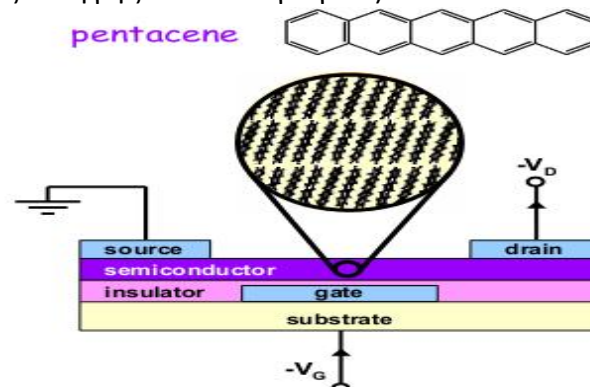
V_{GS} is the Voltage between gate and source

μ is the mobility

furthermore

$$\sqrt{\mu} \propto \frac{\sqrt{I_{DS}}}{V_{GS}}$$

Η **τάση κατωφλίου** μετριέται σε volts και υποδεικνύει σε τι τάση το τρανζίστορ ανοίγει (δηλαδή σε τι τάση έχουμε ξαφνική αύξηση ροή ρεύματος μεταξύ πηγής και απαγωγού). Το ιδανικό είναι $V_{on} = 0$ Volt.



Σχήμα 55: Οργανικά FET. Η ευκινησία των φορέων φορτίου τους εξαρτάται από την μοριακή «τάξη» που έχει το υλικό μέσα στο ημιαγωγίμο λεπτό φιλμ. Αυξημένη μοριακή τάξη σημαίνει ότι πρέπει να έχουμε μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων και λιγότερη πυκνότητα ατελειών στο φιλμ. Αυτό μας οδηγεί σε αυξημένη ευκινησία.

3.1.2 Μεταφορά Φορτίου στα OFET

Η θεμελιώδης ιδιότητα που επιτρέπει στα οργανικά μόρια να άγουν ηλεκτρονικό φορτίο είναι η μοριακή τους συζυγία, δηλαδή η ύπαρξη εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα που είναι δεσμευμένα μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών.

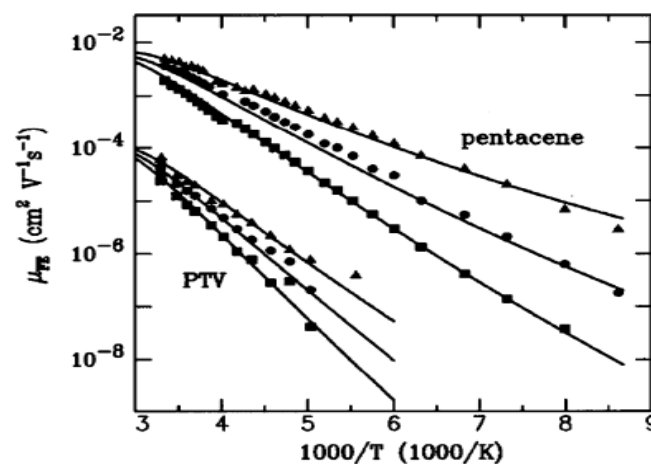
Η συζυγία προκαλεί τον απεντοπισμό (delocalization) του ενός από τα 4 ηλεκτρόνια σθένους για κάθε ένα άτομο άνθρακα το οποίο συμμετέχει στο συζυγικό σύστημα και αυτό επιτρέπει την αποδοτική μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου κατά μήκος του συζυγικού μορίου. Επειδή οι ενδομοριακοί δεσμοί στα οργανικά στερεά οφείλονται λόγω των σχετικά αδύναμων αλληλεπιδράσεων Van der Waals , οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις συνήθως δεν επεκτείνονται σε όλο τον όγκο του οργανικού στερεού , αλλά εντοπίζονται σε ένα πεπερασμένο αριθμό μορίων ή ακόμα και σε μεμονωμένα μόρια. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων που ταξιδεύουν δια μέσου του οργανικού ημιαγωγού ως εκ τούτου καθορίζεται από την ευκολία με την οποία τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ένα μόριο στο επόμενο υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Με άλλα λόγια η μεταφορά φορτίου κατά μήκος του οργανικού ημιαγωγού περιορίζεται από την παγίδευση (trapping) στις εντοπισμένες καταστάσεις, που σημαίνει ότι οι ευκινησίες των φορέων φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς αναμένεται να είναι θερμικά ενεργοποιούμενες και γενικά αναμένονται να είναι κατά πολύ μικρότερες από τις ευκινησίες στους ανόργανους ημιαγωγίμους κρυστάλλους. Στην πραγματικότητα , οι ευκινησίες των φορέων φορτίου που παρατηρούνται στα οργανικά στερεά κυμαίνονται σημαντικά , ανάλογα με την επιλογή του υλικού , της χημικής του καθαρότητας και της μικροδομής (microstructure) του στερεού. Τα ημιαγωγιμα πολυμερή που διατάσσονται υπό μορφή άμορφων φιλμ όταν αυτά παρασκευάζονται μέσω διαλυμάτων , έχουν συνήθως ευκινησίες σε θερμοκρασίες δωματίου κοντά στα 10^{-6} - 10^{-3} cm^2/Vs . Μέσω της μοριακής μηχανικής (molecular engineering) και την επαγωγή ημικρυσταλλικής τάξης (λόγω καλύτερου έλεγχου σχηματισμού του φιλμ), μπορούμε να αυξήσουμε τις ευκινησίες ορισμένων ημιαγωγιμων **πολυμερών** σε περίπου $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Οι οργανικοί ημιαγωγοί **μικρών μορίων** από την άλλη μεριά, συχνά αυθόρμητα οργανώνονται σε πολυκρυσταλλικά φιλμ όταν εναποτίθενται μέσω «vacuum sublimation». Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ευκινησίες θερμοκρασίας δωματίου έως και $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Οι εκθέσεις που αφορούν προσεκτικά παρασκευασμένα single-crystals υψηλής καθαρότητας oligoacenes , δείχνουν ότι οι ευκινησίες που μετρούνται μέσω την τεχνικής “time-of-flight” ,μπορούν να υπερβούν τα $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ σε θερμοκρασία δωματίου και τα $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ σε κρυογονικές θερμοκρασίες.

Επειδή κανένα μεμονωμένο υπάρχον μοντέλο δεν μπορεί να εξηγήσει αυτή την συμπεριφορά μεταφοράς φορτίου , έχουν αναπτυχθεί πολλά διαφορετικά μοντέλα και κάνουμε χρήση ένα

συνδυασμό αυτών ανάλογα με την περίπτωση για να επεξηγήσουμε την μεταφορά φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς. Για την περίπτωση των οργανικών τρανζίστορ δύο εκ των πιο σημαντικών είναι το:

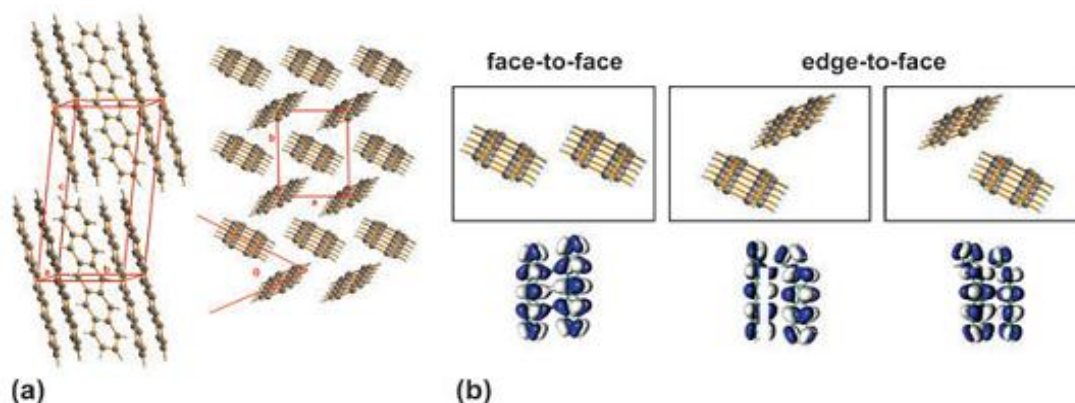
- Variable-range hopping model
- Multiple trapping and release model

Το **VRH μοντέλο** υποθέτει ότι οι φορείς φορτίου μεταπηδούν μεταξύ εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων μέσω του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγος (quantum mechanical tunneling) δια μέσω των ενεργειακών φραγμάτων και η πιθανότητα να έχουμε hopping εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων και από την ενεργειακή κατανομή των εντοπισμένων καταστάσεων. Πιο συγκεκριμένα οι φορείς είτε μεταπηδούν σε μικρές αποστάσεις με μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης, ή κατά μήκος μεγάλων αποστάσεων με μικρές ενέργειες ενεργοποίησης. Από την στιγμή που το hopping είναι θερμικά ενεργοποιούμενο, η ευκινησία αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Με αυξανόμενη τάση πύλης, οι φορείς που συσσωρεύονται στο κανάλι γεμίζουν τις χαμηλές ενεργειακές στάθμες και έτσι μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης και αυξάνουν την ευκινησία. Η πιθανότητα “tunneling” εξαρτάται έντονα από την αλληλοεπικάλυψη των ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων στις περιοχές που γίνεται το hopping. Αυτό το αποτέλεσμα είναι συνεπές, με την παρατήρηση ότι η κινητικότητα του φορέα είναι σημαντικά μεγαλύτερη στους ημιαγωγούς που χαρακτηρίζονται από ένα μεγάλο βαθμό επικάλυψης των απεντοπισμένων μοριακών τροχιακών γειτονικών μορίων. Έτσι η ευκινησία εξαρτάται από την θερμοκρασία, την τάση πύλης, και την μοριακή διαμόρφωση στην στερεά κατάσταση όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 56: VRH μοντέλο. Η ευκινησία φορέων σε επεξεργασμένων μέσω διαλύματος, άμορφων φιλμ PTV (polythienylene Vinylene) και θερμικά μετατρεπομένων πρόδρομων Pentacene σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για διαφορετικές τάσης πύλης.

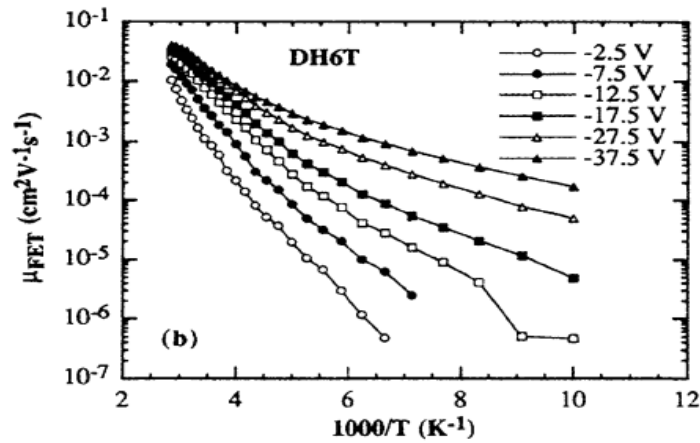
Το VRH μοντέλο συνήθως χρησιμοποιείται για άμορφα ημιανώγιομα φίλμ σε ευκινησίες θερμοκρασίας δωματίου περίπου κάτω από τα 10^{-2} cm^2/Vs . Πολλοί οργανικοί ημιαγωγοί μικρών μορίων έχουν παρόλα αυτά μια ισχυρή τάση να σχηματίζουν πολυκρυσταλλικά φίλμ. Για παράδειγμα στο επόμενο σχήμα βλέπουμε την πολυμορφική κρυσταλλική δομή thin film του Pentacene.



Σχήμα 57: a) Η πολυμορφική κρυσταλλική δομή του Pentacene όπως καθορίζεται από τον S.Schiefer και τους συνεργάτες του χρησιμοποιώντας X-Ray Diffraction b) Η μορφή του HOMO τροχιακών όπως ορίζονται από τον A.Troisi και G. Orlandi χρησιμοποιώντας κβαντομηχανικούς υπολογισμούς

Σαν αποτέλεσμα της τυπικής μοριακής διαμόρφωσης, τα απεντοπισμένα τροχιακά γειτονικών μορίων επικαλύπτονται μερικώς, και έτσι διευκολύνουν για πιο αποδοτικές ενδομοριακές μεταφορές φορέων φορτίων και παράλληλα ευκινησίες φορέων που είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι στα άμορφα φίλμ. Οι τιμές τους συνήθως κυμαίνονται πολύ παραπάνω από τα 10^{-2} cm^2/Vs . Τέτοιες μεγάλες ευκινησίες δεν είναι εύκολα εξηγήσιμες με το VRH μοντέλο.

Έτσι λοιπόν σε αντίθεση με το VRH μοντέλο, το **MTR**(Multiple trapping and Release) μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι οι περισσότεροι φορείς φορτίου στο κανάλι είναι παγιδευμένοι σε εντοπισμένες καταστάσεις (που σχετίζονται με δομικές και χημικές ατέλειες) και έτσι οι φορείς δεν μπορούν να μετακινηθούν απευθείας από την μία κατάσταση στην άλλη. Αντιθέτως οι φορείς προάγονται σε προσωρινά εκτεταμένες-κατάστασης ζώνης(extended state band) στην οποία η μεταφορά φορτίου προκύπτει. Έτσι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμος για μεταφορά εξαρτάται από την διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των “trap level” και “extended-state level”, καθώς επίσης από την θερμοκρασία και την τάση πύλης.



Σχήμα 58: MTR μοντέλο. Temperature Dependent και Gate Voltage-Dependent ευκινησίες φορτίου σε ένα Vacuum-Deposited (εναπόθεση κενού) πολυκρυσταλικού φιλμ dihexylsexithiophene (DH6T)

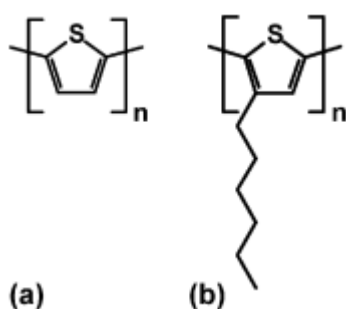
Το MTR μοντέλο σε σχέση με άλλα μοντέλα μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την μεταφορά φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς που η μικροδομή τους ευνοεί ένα μεγάλο βαθμό επικάλυψης των ενδομοριακών τροχιακών όπως για παράδειγμα στα πολυκρυσταλλικά φιλμ μικρών μορίων και σε ορισμένους πολυμερικούς ημιαγωγούς με ευκινησίες θερμοκρασίας δωματίου που φτάνουν η υπερβαίνουν τα $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

3.1.3 Υλικά

Όπως ξαναφέραμε στην ουσία τους οργανικούς ημιαγωγούς μπορούμε να τους χωρίσουμε σε δύο κύριες κατηγορίες από πλευράς υλικών.

- Συζυγικά πολυμερή
- Υλικά μικρών μορίων

Το πρωτότυπο ημιαγωγίμο πολυμερές ήταν το polythiophene. Στην αρχική του μορφή ήταν δύσκολο στο χειρισμό και αδιάλυτο. Όμως υπό μορφή υποκατάστατων αλκαλίων όπως το poly(3-hexylthiophene) (P3HT) παρουσιάζει εξαιρετική διαλυτότητα σε μια ποικιλία οργανικών διαλυτών και μας δίνει την δυνατότητα για παρασκευή λεπτών φιλμ μέσω *spring coating*, *dip*, *coating*, *drop coating*, *screen printing* ή *inkjet printing*.

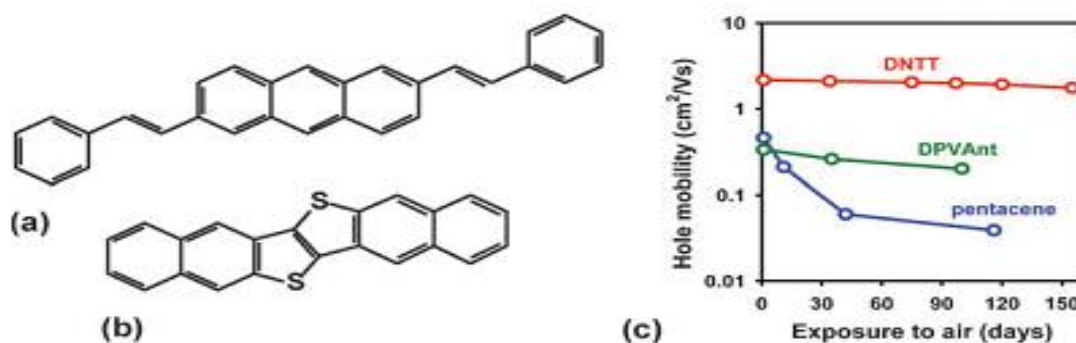


Σχήμα 59: Τα πρώτα συζυγικά πολυμερή για τα οργανικά τρανζίστορ α) Polythiophene β) Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

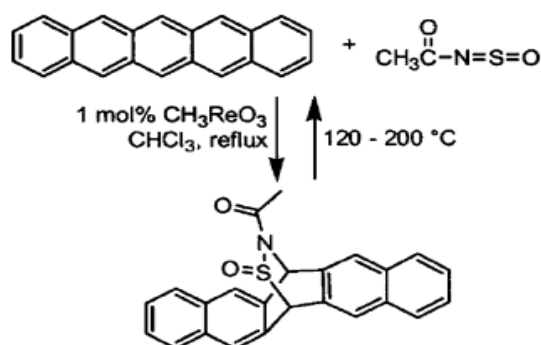
Από την πλευρά των μικρών μορίων ένας σημαντικός αριθμός ημιαγωγών έχουν παρουσιαστεί. Όμως το Pentacene είναι αυτό που συνεχώς παρέχει τις μεγαλύτερες ευκινησίες φορέων φορτίου λόγω της τάσεως που έχει να δημιουργεί κρυσταλλικές δομές που παρέχουν εξαιρετική επικάλυψη των συνοριακών μοριακών τροχιακών, και το γεγονός ότι τα όρια των κόκκων του δεν δημιουργούν σημαντική παρακώλυση στην μεταφορά των φορέων φορτίου κατά μήκος του φιλμ. Το Pentacene όμως δεν είναι τέλειο. Έχει την τάση να οξειδώνεται εύκολα στην επαφή του με το οξυγόνο. Όταν οξειδώνεται κάποια άτομα υδρογόνου του αντικαθιστούνται από οξυγόνο. Όμως σε αντίθεση με το υδρογόνο, το οξυγόνο σχηματίζει διπλούς δεσμούς με τα άτομα του άνθρακα και έτσι αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή της συζυγίας στον κεντρικό δακτύλιο του βενζολίου (benzene) και μειώνει σημαντικά την έκταση του συζυγικού π-συστήματος στο μόριο. Έτσι καταλήγουμε με ένα μόριο με διαφορετικές τροχιακές ενέργειες που δεν μπορεί να συμμετάσχει πλέον στην μεταφορά του φορτίου στο τρανζίστορ. Με την πάροδο του χρόνου και όσο το οργανικό τρανζίστορ εκτίθεται στον αέρα τα μόρια του τρανζίστορ χάνουν το ένα μετά το άλλο τις ιδιότητες τους για μεταφορά φορτίου. Το πόσο γρήγορα θα χάσει την

λειτουργικότητα του το τρανζίστορ εξαρτάται ακόμα και από το διηλεκτρικό της πύλης, το πάχος του Pentacene και άλλους παράγοντες που αθροιστικά μπορούν να οδηγήσουν σε εκφυλισμό έως και μίας τάξης μεγέθους ανά μερικές εβδομάδες!

Φυσικά μπορούμε να κάνουμε χρήση άλλου τύπου μικρών μορίων που θα έχουν μεγαλύτερο δυναμικό ιοντισμού(και κατά συνέπεια μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση). Αυτό όμως θα έχει σαν επίπτωση μιας άλλου τύπου λιγότερο επιθυμητής κρυσταλλικής δομής όπου οι επιδόσεις της θα είναι κατώτερες από αυτές του Pentacene.



Σχήμα 60: Σύγκριση οργανικών ημιαγωγών μικρών μορίων με βελτιωμένη ευστάθεια αέρα. Α) 2,6-Di[2-(4-phenyl)vinyl]anthracene (DPVAnt), Β) Dinaphtho[2,3-b:20,30-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) σε σύγκριση με την ευστάθεια του



Σχήμα 61: Η σύνθεση ενός διαλυτού πρόδρομου Pentacene και η θερμική μετατροπή του πρόδρομου σε Pentacene.

Τα πιο πολλά οργανικά τρανζίστορ όπως και αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν **p-type** συμπεριφορά. Ο λόγος είναι ότι η ροή του ρεύματος σε αυτά τα τρανζίστορ οφείλεται λόγω θετικά φορτισμένων φορέων, δηλαδή στις οπές που βρίσκονται στο HOMO επίπεδο. Η ροή αρνητικά φορτισμένων φορέων (LUMO επίπεδο) είναι απειροελάχιστη για διάφορους λόγους. Ένας από αυτούς (και ο πιο σημαντικός) είναι ότι η διαφορά του επιπέδου Fermi των επαφών πηγής/απαγωγού με το HOMO επίπεδο του ημιαγωγού είναι μικρότερη από ότι με το LUMO επίπεδο άρα κατά συνέπεια ευνοείται το επίπεδο που το δυναμικό του βρίσκεται πιο κοντά στο επίπεδο Fermi των επαφών. Για παράδειγμα για το Pentacene έχουμε δυναμικό ιοντισμού (HOMO) 4.5ev ηλεκτρονική συγγενειότητα (LUMO) 2.5ev και ως φέρουμε για παράδειγμα μια επαφή μετάλλου με επίπεδο FERMI 5ev. Το φράγμα

μεταξύ Fermi-HOMO=0.5eV ενώ μεταξύ Fermi-LUMO=2eV . Άρα κατά συνέπεια το ρεύμα θα προτιμήσει την ευκολότερη οδό, δηλαδή την οδό με το μικρότερο φράγμα. Ένας δεύτερος λόγος που έχουμε p-type οργανικούς ημιαγωγούς είναι ότι οι αρνητικοί φορείς φορτίου παγιδεύονται πιο συχνά από ότι οι θετικοί φορείς φορτίου. Αυτό συμβαίνει είτε στην διεπαφή ημιαγωγού/πύλης είτε στα όρια των κόκκων μέσα στον ημιαγωγό, είτε ακόμα και για περιβαλλοντικούς λόγους όπως η εισχώρηση νερού ή οξυγόνου στον ημιαγωγό.

Βέβαια για την δημιουργία αποδοτικών κυκλωμάτων έχουμε την ανάγκη και n-type ημιαγωγών στην ηλεκτρονική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τα Complementary Circuits όπου η χρήση n-type ημιαγωγού είναι αναγκαία. Συνεπώς έχει γίνει πολύ προσπάθεια για την ανάπτυξη n-type transistor.

Η κατασκευή **n-type** οργανικών τρανζίστορ απαιτεί η διαφορά ενέργειας του επιπέδου Fermi των επαφών με τα συνοριακά τροχιακά να είναι πολύ πιο μικρή ως προς το LUMO επίπεδο και παράλληλα πιο μεγάλη ως προς το HOMO για να ευνοήσουμε την ροή αρνητικών φορέων μεταξύ LUMO-Fermi επιπέδου. Αυτό αυτομάτως σημαίνει την αλλαγή τουλάχιστον του ενός από τα 2 υλικά (υλικά επαφής ή το υλικό οργανικού ημιαγωγού). Για παράδειγμα έχουν αναφερθεί τρανζίστορ Pentacene που κάνουν χρήση χαμηλού workfunction επαφών (από calcium, ασβέστιο) και λειτουργούν σαν n-type. Για την μείωση της πυκνότητας των παγίδων ηλεκτρονίων ο Marcus Ahles και οι συνεργάτες του τοποθέτησαν ένα στρώμα calcium στην επιφάνεια του διηλεκτρικού της πύλης πριν την εναπόθεση του Pentacene επιτυγχάνοντας εντέλει ευκινησίες ηλεκτρονίων $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Παρόλα αυτά, τα τρανζίστορ μπορούσαν να λειτουργήσουν μόνο στο κενό ή σε περιβάλλον κάποιου αδρανούς αερίου). Η επαφή τους με τον αέρα είχε καταστροφικά αποτελέσματα από την πρώτη κιάλας στιγμή της επαφής. Το **Fullerene C60** (φουλερένιο) έφερε επανάσταση στο χώρο των οργανικών ηλεκτρονικών καθώς σε σχέση με τα pentacene και P3HT είχε μεγαλύτερη ηλεκτρονική συγγενιότητα. Αυτό σημαίνει ότι θα μπορούσαμε να κατασκευάσουμε οργανικά n-type τρανζίστορ έχοντας την ευχέρεια να χρησιμοποιήσουμε μια μεγαλύτερη ποικιλία μετάλλων για τις επαφές, ανεξάρτητα αν θα έχουν μικρή ή μεγάλη συνάρτηση έργου όπως το ο χρυσός, Lithium fluoride, αλουμίνιο και ασβέστιο. Το πρόβλημα όμως ήταν και πάλι ότι το C60 μπορούσε να λειτουργήσει μόνο υπό κενό ή σε αδρανή αέρια κάτι που δεν οδηγεί σε πρακτικές εφαρμογές n-type τρανζίστορ.

Έχοντας «λύσει» το ένα από τα δύο προβλήματα τώρα έμενε να βρούμε ένα τρόπο ώστε να έχουμε ένα οργανικό υλικό που θα αποτελεί καλό n-type ημιαγωγό αλλά παράλληλα θα έχει και καλή συμπεριφορά όταν έρχεται σε επαφή με περιβαλλοντικούς παράγοντες (π.χ με τον αέρα). Η λύση ήρθε το 1998 από το zhen bao και τους συνεργάτες του. Αυτό που σκέφτηκαν ήταν την αντικατάσταση και των 16 ατόμων υδρογόνου του copper phthalocyanine (CuPc) με άτομα fluorine. Η ηλεκτρονική συγγενιότητα

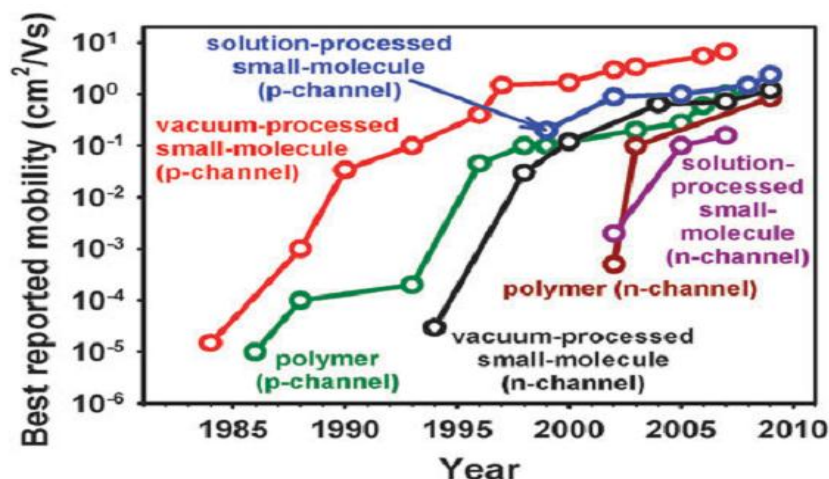
του μορίου αυξήθηκε από 2eV σε 4.5 eV και για πρώτη φορά τα οργανικά τρανζίστορ n-type κατάφεραν να λειτουργήσουν σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς ενθυλάκωση. Γενικά από τότε η ιδέα της αντικατάστασης του υδρογόνου με fluorine (**fluorination**) για την δημιουργία συζυγικών ημιαγωγών επεκτάθηκε και σε άλλα υλικά όπως το NTDICI αλλά ακόμα και στο Pentacene που αποτελεί το υλικό με την μεγαλύτερη ευκινησία οπών!

Ακόμα η έρευνα έδειξε ότι υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ της περιβαλλοντικής ευστάθειας ενός τρανζίστορ και τον τρόπο κατασκευής τους. Παρατηρήθηκε ότι όταν τρανζίστορ κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας single-crystalline ribbons αντί για εναπόθεση με κενό τότε η φθορά που υπόκεινται στην επαφή τους με τον αέρα σχεδόν εξαλείφεται, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι τα όρια των κόκκων που είναι παρόντα στα φιλμ κατασκευασμένα με εναπόθεση κενού παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην περιβαλλοντική σταθερότητα των οργανικών ημιαγωγών.

Ακόμα για σχεδόν όλους του ημιαγωγούς μικρών μορίων η τοπολογία thin-film επηρεάζεται από την θερμοκρασία του υποστρώματος κατά την διάρκεια της δημιουργίας του φιλμ. Αυτό μπορούμε να το εκμεταλλευτούμε προς όφελος μας για να παίρνουμε την καλύτερη δυνατή τοπολογία και ευκινησία, όμως παράλληλα μας είναι δύσκολο να κρατάμε μια σχετική ομοιομορφία από συσκευή σε συσκευή αλλά και για μεγάλου μεγέθους υποστρώματα. Τέλος οργανικά n-type τρανζίστορ έχουν γίνει εφικτά και με πολυμερή πάνω σε εύκαμπτα και άκαμπτα υποστρώματα χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους. Οι ευκινησίες που αυτά παρουσιάζουν πλησιάζουν τα $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Πέρα από τις εξαιρετικές ευκινησίες ηλεκτρονίων, παρουσιάζουν και εξαιρετική περιβαλλοντική σταθερότητα λόγω της μεγάλης τους ηλεκτρονιακής συγγενιότητας (4eV).

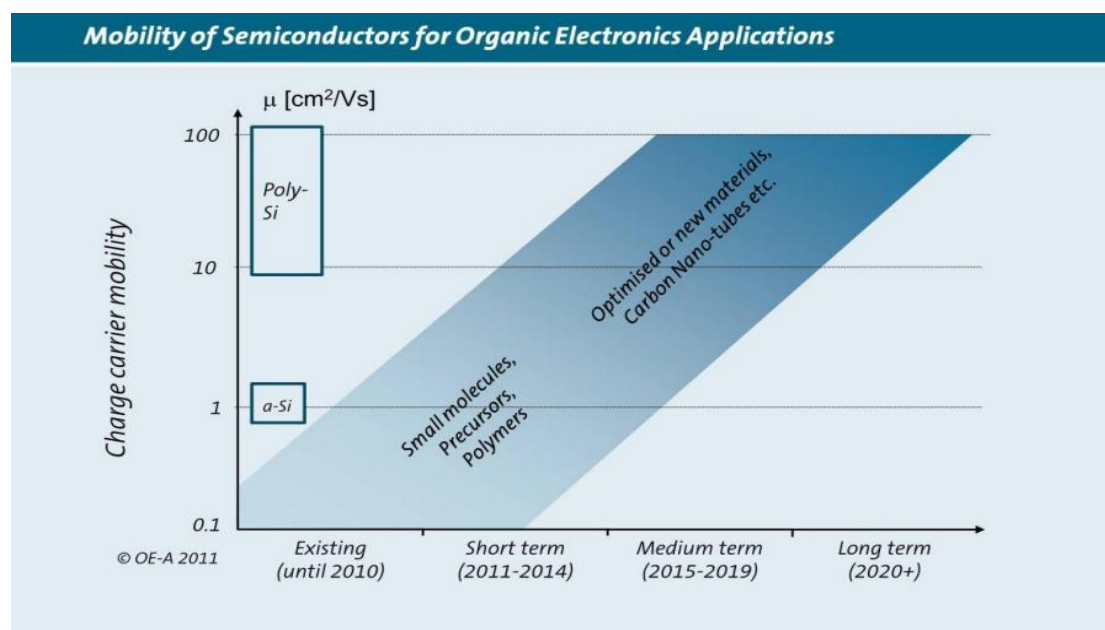
Υπάρχει όμως άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει την ευκινησία των φορέων στα οργανικά κρυσταλλικά φιλμ. Αυτός είναι η π-π επικάλυψη η αύξηση της οποίας οδηγεί σε αύξηση της ευκινησίας. Ακόμα ο τρόπος εναπόθεσης των υλικών παίζει και αυτός σημαντικό ρόλο αφού σε stacking direction έχουμε ευκινησίες $\mu=0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ενώ σε in-plane direction $\mu=10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Συνοψίζοντας η πιο σημαντική παράμετρος από πλευράς υλικών είναι η ευκινησία των φορέων για τα οργανικά τρανζίστορ. Ακόμα για τα οργανικά Η ευκινησία αυξάνεται στα οργανικά φιλμ καθώς αυξάνουμε την π-π τροχιακή επικάλυψη. Στο παρακάτω σχήμα μπορούμε να δούμε την εξέλιξη της ευκινησίας στα p-type και n-type τρανζίστορ βασισμένα στα μικρά μόρια και στα πολυμερή. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα τελευταία 26 χρόνια οι ευκινησίες έχουν βελτιωθεί κατά 5 τάξεις μεγέθους φτάνοντας περίπου το $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ και για τους p αλλά και για τους n τύπου ημιαγωγούς καθώς επίσης και για τρανζίστορ πολυμερών και μικρών μορίων.



Σχήμα 62: Η εξέλιξη της ευκινησίας των φορέων φορτίων υπό την επίδραση πεδίου με την πάροδο του χρόνου

Κάτω από ορισμένες συνθήκες ορισμένα τρανζίστορ με εναλλαγή της πολικότητας τους μπορούν να λειτουργήσουν και σαν n και σαν p τρανζίστορ. Αυτά τα τρανζίστορ λέγονται **ambipolar τρανζίστορ**. Αυτό σημαίνει ότι το HOMO-LUMO κενό πρέπει να είναι σχετικά μικρό. Για παράδειγμα όχι μεγαλύτερο από μερικά εκατοντάδες meV. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση ενός υλικού με μικρό band gap αν και δύσκολο καθώς τυπικά το μέσο band gap είναι γύρω στα 1.5 eV. Εναλλακτικά μπορούμε να το επιτύχουμε με μίξη 2 διαφορετικών υλικών και την δημιουργία ενός μίγματος οργανικού υλικού είτε με χρήση 2 υλικών και δημιουργία μιας Bilayer δομής.



Σχήμα 63: Roadmap για την ευκινησία των φορέων φορτίου των ημιαγωγών για τα οργανικά ηλεκτρονικά. Οι τιμές αναφέρουν σε υλικά που είναι διαθέσιμα σε εμπορικές ποσότητες. Οι τιμές του άμορφου πυριτίου και του πολυκρυσταλλικού πυριτίου δίνονται για παράδειγμα.

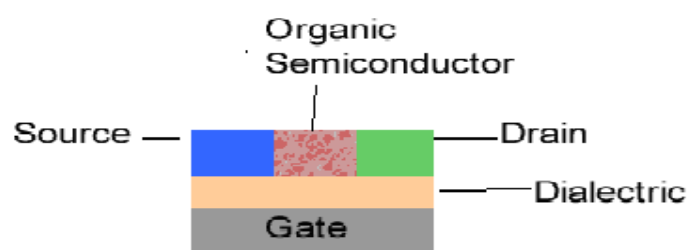
Silicon	Organic Semiconductors	Oxide Semiconductors
<p>Silicon (a-Si, LTPS) TFTs is an established technology :</p> <p>i) a-Si; $\mu = 0.1-1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; low for application in AM-OLED based displays</p> <p>ii) p-Si; $\mu = 50-200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$</p> <p>High Processing temperatures</p> <p>Costly to process onto large area substrates</p> <p>Opaque films hence the emissive pixel fill-factor can be very low</p> <p>Brittle hence incompatible with plastic substrates</p>	<p>i. Unlimited library of materials</p> <p>ii. Flexible chemistry i.e. tailored physical properties</p> <p>iii. Low-temperature processing (e.g. <200°C)</p> <p>iv. Potential for low-cost, large area processing on different substrates</p> <p>v. Mobilities up to $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ have been obtained from thin-film transistors</p>	<p>i. Large library of materials</p> <p>ii. Relatively low-temperature processing (e.g. RT-400°C)</p> <p>iii. Low-cost, large area processing using a range of deposition techniques</p> <p>iv. High mobilities (>10 cm^2/Vs) have been obtained in TFTs</p> <p>v. Highly transparent in the visible range of the electromagnetic spectrum</p>

3.1.4 Αρχή λειτουργίας OFET

Σε ένα OFET μπορούμε να βρούμε τρεις κύριες διεργασίες:

- a) Έγχυση φορτίου
- b) Μεταφορά φορτίου
- c) Συλλογή φορτίου

Η πρώτη διεργασία είναι η έγχυση φορτίων μέσα στον ημιαγωγό. Η ροή των φορτίων διαμορφώνεται μέσω ενός ηλεκτροδίου που ονομάζεται πύλη (gate). Γειτονικά της πύλης έχουμε ένα λεπτό στρώμα μονωτή που ονομάζεται διηλεκτρικό και μετά δύο ηλεκτρόδια που ονομάζονται πηγή και απαγωγός. Στην πιο απλοποιημένη μορφή ο οργανικός ημιαγωγός βρίσκεται ανάμεσα τους.



Εικόνα 14: Απλοποιημένη μορφή OFET

Όταν υπάρχει διαφορά δυναμικού μεταξύ της πύλης και του απαγωγού η ποσότητα των φορτίων που θα εγχυθούν μέσα στον ημιαγωγό διαμορφώνεται από την πύλη.

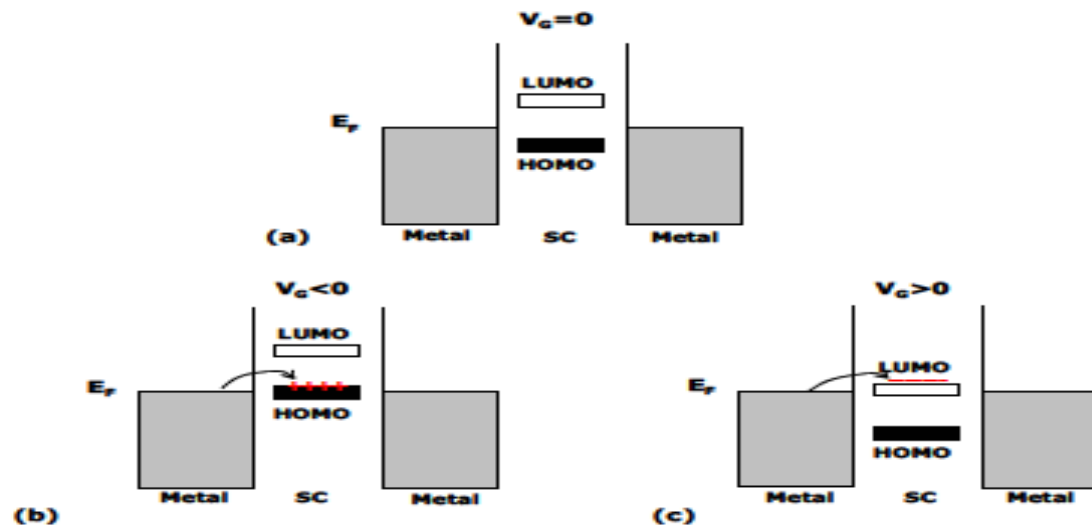
Χρησιμοποιώντας ένα απλοποιημένο διάγραμμα ενέργειας για τις στάθμες FERMI των ηλεκτροδίων πηγής και απαγωγού και τα HOMO και LUMO επίπεδα των ημιαγωγών μπορούμε να περιγράψουμε πιο αναλυτικά την λειτουργία ενός OFET.

Εάν δεν εφαρμόζεται καθόλου τάση στην πύλη τότε ο ενδογενής οργανικός ημιαγωγός δεν θα παρουσιάσει καθόλου φορείς φορτίου. Δηλαδή δεν θα ρέει καθόλου ρεύμα μεταξύ πηγής και απαγωγού καθώς ($n=p$) από την στιγμή που το κανάλι είναι μη αγώγιμο. Ο μόνος τρόπος για να πάρουμε ροή ρεύματος στον οργανικό ημιαγωγό είναι μέσω της πηγής/απαγωγού. Τα ρεύματα αυτά όμως θα είναι μικρά για δύο λόγους:

1. Λόγω της σχετικά υψηλής αντίστασης του ημιαγωγού
2. Λόγω της μεγάλης απόστασης μεταξύ πηγής και απαγωγού.

Όταν εφαρμόζεται μια αρνητική τάση στην πύλη ένα πολύ λεπτό αγώγιμο κανάλι σχηματίζεται, λόγω του ότι θετικά φορτία επάγονται στον οργανικό ημιαγωγό γειτονικά του διηλεκτρικού της πύλης και έτσι δημιουργείται ένα P-type αγώγιμο κανάλι. Αν τα επίπεδα FERMI των μετάλλων της πηγής/απαγωγού είναι κοντά στο επίπεδο HOMO του οργανικού ημιαγωγού, τότε θετικά φορτία μπορούν να εξαχθούν από τα ηλεκτρόδια αν εφαρμόσουμε μια τάση V_s μεταξύ απαγωγού

και πηγής. Οι οργανικοί ημιαγωγοί που έχουν την δυνατότητα να άγουν μόνο με θετικούς φορείς φορτίου ονομάζονται p-type ημιαγωγοί. Όταν μια θετική τάση εφαρμοστεί στην πύλη τότε αρνητικοί φορείς φορτίου επάγονται στον ημιαγωγό (σχηματίζεται το n-type αγωγή κανάλι). Αν το επίπεδο Fermi βρίσκεται κοντά επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού τότε αρνητικά φορτία μπορούν να εκχυθούν και να εξαχθούν από τα ηλεκτρόδια αν εφαρμόσουμε μια τάση V_{ds} . Οι οργανικοί ημιαγωγοί που μπορούν να άγουν μόνο με αρνητικούς φορείς φορτίου ονομάζονται n-type.



Σχήμα 64: Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός OFET ως προς την V_g . (a) Όταν η τάση είναι $V_g = 0$ δεν εισέρχονται καθόλου φορτία στο κανάλι. (b) Όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση στην πύλη τότε θετικά φορτία επάγονται στον οργανικό ημιαγωγό. Όταν το επίπεδο Fermi των μετάλλων της πηγής/απαγωγού είναι κοντά στο επίπεδο HOMO του ημιαγωγού τότε μπορούν να εκχυθούν σπές από το μέταλλο προς το HOMO του ημιαγωγού κάτι που μας δίνει ένα p-type OFET (c) Όταν εφαρμόζεται μια θετική τάση στην πύλη τότε αρνητικά φορτία επάγονται στον οργανικό ημιαγωγό και για μέταλλα πηγής/απαγωγού με επίπεδα Fermi κοντά στο επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού, έχουμε έκχυση ηλεκτρονίων από το μέταλλο της πηγής/απαγωγού στο επίπεδο LUMO του ημιαγωγού και έτσι καταφέρνουμε να δημιουργήσουμε N-type OFET

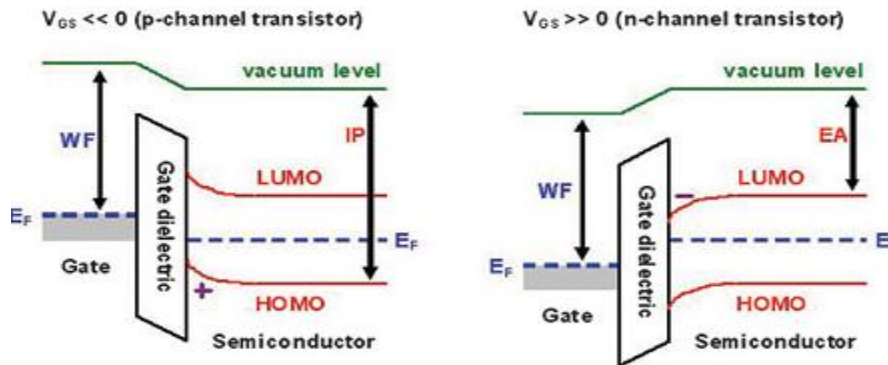
Ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου λειτουργεί σαν μία πηγή ρεύματος ελεγχόμενη από τάση. Με την εφαρμογή μιας τάσης (V_{gs}) κατά μήκος του διηλεκτρικού, μία σειρά από φορητούς φορείς φορτίου επάγεται στον ημιαγωγό που επιτρέπει στο ρεύμα (drain current I_D) να ρέει κατά μήκος του ημιαγωγού όταν μία άλλη τάση (V_{ds}) εφαρμόζεται μεταξύ πηγής και απαγωγού. Επειδή η πυκνότητα των φορέων στον ημιαγωγό είναι συνάρτηση της τάσης πύλης-πηγής το ρεύμα απαγωγού μπορεί να διαμορφωθεί με την μεταβολή της τάσης πύλης-πηγής. Αυτή η διαμόρφωση του ρεύματος απαγωγού (ρεύμα εξόδου) με την τάση πύλης-πηγής (ρεύμα εισόδου) μπορεί ποσοτικά να περιγραφεί από την πιο θεμελιώδη παράμετρο των field-effect τρανζίστορ την trans-conductance g_m .

$$i_D = g_m V_{GS} \quad (1)$$

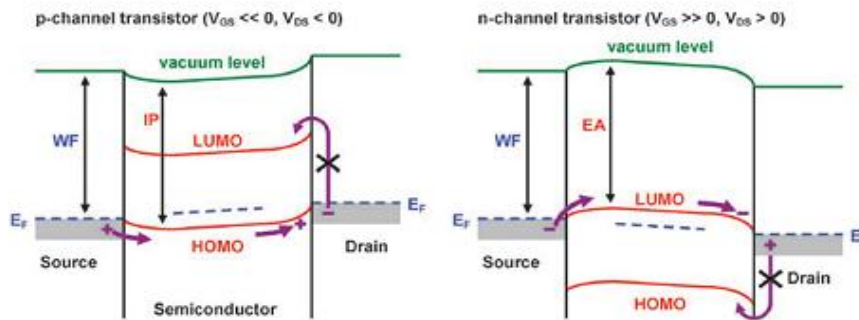
$$g_m = \frac{i_D}{v_{GS}} = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS} = \text{const.}} \quad (2)$$

v_{GS}, i_G, v_{DS}, i_D —small-signal parameters (derivatives about the bias point)

V_{GS}, I_G, V_{DS}, I_D —large-signal parameters



Σχήμα 65: Ενεργειακά διαγράμματα κατά μήκος της διεπαφής ημιαγωγού/διηλεκτρικού που δείχνει την συσσώρευση των θετικών φορέων φορτίου για αρνητικές τάσεις πύλης/πηγής (p-channel transistor) και την συσσώρευση αρνητικών φορέων για θετικές τάσεις πύλης-πηγής(n-channel transistor)



Σχήμα 66: Ενεργειακά διαγράμματα κατά μήκος το κανάλι φορέων των οργανικών τρανζίστορ, που δείχνει την μεταφορά των θετικών φορέων από την πηγή κατά μήκος του ημιαγωγού στον απαγωγό στην περίπτωση ενός p-τυπε κανάλι τρανζίστορ(αριστερά) και η μεταφορά των αρνητικών φορέων των αρνητικών φορέων από την πηγή κατά μήκος του ημιαγωγού στον απαγωγό στην περίπτωση του n-τυπε τρανζίστορ(δεξιά)

$$I_D = \frac{\mu C_{\text{diel}} W}{L} \left((V_{GS} - V_{\text{th}}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad (3)$$

for $|V_{GS} - V_{\text{th}}| > |V_{DS}|$ (linear regime)

$$I_D = \frac{\mu C_{\text{diel}} W}{2L} (V_{GS} - V_{\text{th}})^2 \quad (4)$$

for $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{\text{th}}| > 0$ (saturation regime)

Παρόλη που η φυσική μεταφοράς φορτίου στα οργανικά TFT είναι διαφορετική από ότι στα MOSFET πυριτίου τα χαρακτηριστικά τάσης ρεύματος-τάσης μπορούν να περιγραφτούν με τον ίδιο τρόπο. Η εξίσωση 3 περιγράφει την σχέση μεταξύ του ρεύματος πηγής και την τάση V_{GS} και V_{DS} στην γραμμική περιοχή ενώ η εξίσωση 4 κάνει συσχέτιση μεταξύ I_D, V_{GS}, V_{DS} . C_{diel} είναι η χωρητικότητα του διηλεκτρικού της πύλης ανα μονάδα επιφάνειας, μ είναι η ευκινησία των φορέων φορτίου στον ημιαγωγό, W είναι το πλάτος του καναλιού και L είναι το μήκος του καναλιού του τρανζίστορ, V_{th} είναι η τάση κατωφλίου. Τα οργανικά TFTs δεν λειτουργούν σε λειτουργία αναστροφής και έτσι υπο την αυστηρή έννοια δεν μπορούμε να καθορίσουμε την τάση κατωφλίου. Παρόλα αυτά η τάση κατωφλίου παραμένει μία πολύ σημαντική παράμετρος για τα TFTs από την στιγμή που μας λέει την ελάχιστη τάση πύλης-πηγής που απαιτείται για να αποκτήσουμε ένα αξιόλογο ρεύμα απαγωγού και ακόμα σηματοδοτεί την μετάβαση μεταξύ διαφορετικών περιοχών λειτουργίας. Με συνδυασμό των εξισώσεων 2 και 3 παίρνουμε τις ακόλουθες εκφράσεις για την διαγωγιμότητα στην γραμμική και στην κορεσμένη περιοχή.

$$g_{m,lin} = \frac{\mu C_{diel} W}{L} V_{DS} \quad (5)$$

for $|V_{GS} - V_{th}| > |V_{DS}|$ (linear regime)

$$g_{m,sat} = \frac{\mu C_{diel} W}{L} (V_{GS} - V_{th}) \quad (6)$$

for $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{th}| > 0$ (saturation regime)

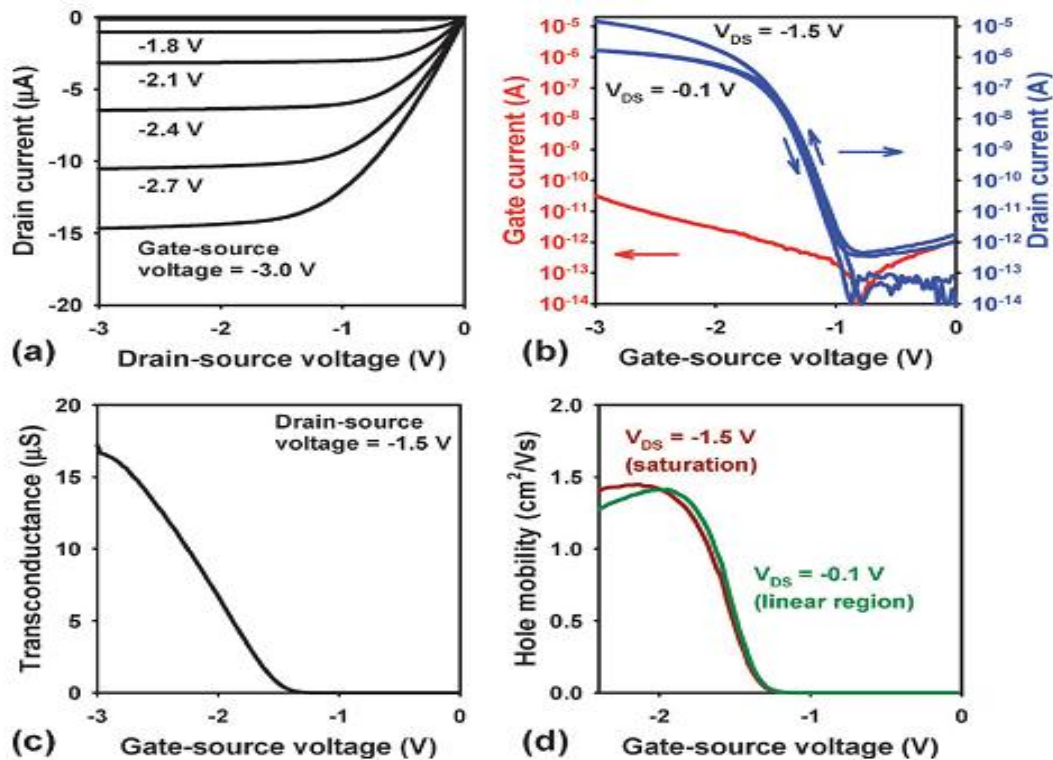
Με αναδιάταξη των εξισώσεων 3 και 4 οι εκφράσεις για την ευκινησία των φορέων στην γραμμική και κορεσμένη περιοχή γίνονται

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_{diel} W V_{DS}} \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \quad (7)$$

for $|V_{GS} - V_{th}| > |V_{DS}|$ (linear regime)

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_{diel} W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} \right)^2 \quad (8)$$

for $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{th}| > 0$ (saturation regime)



Σχήμα 67: Ηλεκτρικές χαρακτηριστικές ενός οργανικού p-τύπου TFT σε ένα γυάλινο υπόστρωμα με χρησιμοποίηση dinarytho-[2,3- b:20,30-f]thieno[3,2- b]thiophene (DNNT) σαν ημιαγωγό. Το TFT έχει ένα μήκος καναλιού της τάξεως των 10μm και ένα κανάλι πλάτους 100μm α)Χαρακτηριστικές εξόδου (Id vs Vds) b) Χαρακτηριστικές εισόδου (I_g vs V_{gs}) και οι χαρακτηριστικές μεταφοράς (Id versus V_{gs}) c) Διαγωγιμότητα gm versus V_{gs} υπολογιζόμενη χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2) με την μέγιστη διαγωγιμότητα να φτάνει περίπου τα 15 mS d) Φορείς φορτίου στην γραμμική και στην κορεσμένη περιοχή , υπολογισμένη από την εξίσωση 7 και 8. Η μέγιστη ευκινησία είναι περίπου 1.5 cm²/Vs.

Στο παραπάνω σχήμα μπορούμε να δούμε τις χαρακτηριστικές τάσης ρεύματος για ένα οργανικό TFT κατασκευασμένο πάνω σε ένα γυάλινο υπόστρωμα χρησιμοποιώντας την bottom gate staggered δομή. Μπορούμε να δούμε ότι ανάλογα με την τάση πηγής-πύλης το ρεύμα από τον απαγωγό κυμαίνεται μεταξύ 10⁻¹² και 10⁻⁵ 1 A. Η αναλογία μεταξύ του μέγιστου και ελάχιστου ρεύματος απαγωγού μας δείχνει την μεταγωγή του τρανζίστορ. Η εξίσωση 3 και 4 περιγράφει το ρεύμα του απαγωγού για τάσεις πηγής-πύλης πάνω από την τάση κατωφλίου. Κάτω από την τάση κατωφλίου υπάρχει μία περιοχή στην οποία το ρεύμα του απαγωγού εξαρτάται εκθετικά στην τάση πηγής-πύλης. Κάτω από την περιοχή κατωφλίου το ρεύμα από τον απαγωγό προέρχεται λόγω φορέων που έχει επαρκή θερμική ενέργεια για να παρακάμψουν το ενεργειακό φράγμα(που εξαρτάται από την τάση) κοντά στην επαφή της πηγή και να διαχυθούν παρά να ολισθήσουν μέσα από τον ημιαγωγό στην επαφή του απαγωγού.

$$I_D = I_0 \exp\left(\frac{q|V_{GS} - V_{FB}|}{nkT}\right) \text{ for } V_{GS} \text{ between } V_{th} \text{ and } V_{so}$$

(9)

Η καμπύλη του $\log(I_D)$ vs V_{GS} καμπύλη κάτω από την περιοχή κατωφλίου καθορίζεται από τον ιδεατό παράγοντα n και την θερμοκρασία T (q είναι το ηλεκτρονικό φορτίο και k είναι η σταθερά του Boltzmann). Συνήθως ποσοτικοποιείται σαν την ανάστροφη καμπύλη S

$$S = \frac{\partial V_{GS}}{\partial(\log_{10} I_D)} = \frac{nkT}{q} \ln 10 \quad (10)$$

Ο ιδεατός παράγοντας n καθορίζεται από την πυκνότητα των παγίδων στην διεπαφή διηλεκτρικού/ημιαγωγού, N_{it} και την χωρητικότητα του διηλεκτρικού της πύλης C_{diel}

$$n = 1 + \frac{qN_{it}}{C_{diel}} \quad (11)$$

$$S = \frac{kT}{q} \ln 10 \left(1 + \frac{qN_{it}}{C_{diel}} \right) \quad (12)$$

Στα οργανικά TFT η διεπαφή διηλεκτρικού/ημιαγωγού συνήθως είναι χαμηλότερης ποιότητας κυρίως λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών εναπόθεσης και έτσι η subthreshold swing είναι μεγαλύτερη. Η subthreshold (κάτω από το κατώφλι) περιοχή επεκτείνεται μεταξύ της τάσης κατωφλίου V_{th} και της τάσης ανοίγματος V_{so} . Κάτω από την τάση ανοίγματος το ρεύμα του απαγωγού περιορίζεται από την διαρροή του φορτίου κατά μήκος του ημιαγωγού και από εκεί μέσα από το διηλεκτρικό της πύλης και από εκεί κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος. Αυτό το ρεύμα θα πρέπει να είναι όσο πιο μικρό γίνεται από την στιγμή που περιορίζει την εφαρμοσιμότητα του τρανζίστορ σαν διακόπτη και επειδή συνεισφέρει στην στατική κατανάλωση ενέργειας. Σε ένα ιδανικό FET το στατικό ρεύμα είναι 0 γιατί το διηλεκτρικό της πύλης εμποδίζει οποιαδήποτε ροή ρεύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου της πύλης από την μία μεριά και του ημιαγωγού και της επαφής πηγής και απαγωγού από την άλλη. Στην πραγματικότητα ένα μη-μηδενικό ρεύμα πύλης I_G μπορεί να μετρηθεί ειδικά εάν το διηλεκτρικό της πύλης είναι πολύ λεπτό. Όταν εφαρμοστεί τάση κατά μήκος της πύλης το διηλεκτρικό αλλάζει, επίσης αλλάζει το ποσό του ηλεκτρονικού φορτίου στο ηλεκτρόδιο της πύλης και στο ημιαγωγίμο κανάλι

$$\frac{\partial Q_G}{\partial t} = C_G \frac{\partial v_{GS}}{\partial t} \quad (13)$$

Όσο πιο γρήγορα αλλάζει η τάση της πύλης-πηγής τόσο πιο πολύ ηλεκτρονικό φορτίο θα μεταφερθεί κατά μήκος της εισόδου του

τρανζίστορ ανα μονάδα χρόνου. Αυτή η ροή φορτίου στην πύλη του τρανζίστορ μπορεί να ερμηνευτεί σαν ένα ρεύμα μετατόπισης π.χ το φανταστικό μέρος του ρεύματος πύλης i_G

$$i_G = \frac{\partial q_G}{\partial t} = C_G \frac{\partial v_{GS}}{\partial t} = j\omega C_G v_{GS} = j2\pi f C_G v_{GS} \quad (14)$$

Όπου q_G είναι το φορτίο της πύλης, C_G είναι το ισοδύναμο της χωρητικότητα πύλης, $j = \sqrt{-1}$ είναι η φανταστική μονάδα, $\omega = 2\pi f$ είναι γωνιακή συχνότητα, και f είναι ή συχνότητα στην οποία η τάση V_{GS} αλλάζει. Η εξίσωση 14 μας δείχνει ότι το ρεύμα της πύλης i_G αυξάνει γραμμικά με την συχνότητα. Σε αντίθεση το ρεύμα του απαγωγού i_D είναι ανεξάρτητο της συχνότητας. Καθώς η συχνότητα αυξάνει το κέρδος του ρεύματος το οποίο καθορίζεται σαν η αναλογία των απόλυτων τιμών του ρεύματος i_D και της πύλης i_G αυξάνει. Όταν το ρεύμα μειώνεται κάτω από την unity τότε το τρανζίστορ δεν μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά. Η συχνότητα στην οποία είναι unity καθορίζεται από την συχνότητα αποκοπής

$$\frac{|i_D|}{|i_G|} = \frac{g_m v_{GS}}{2\pi f C_G v_{GS}} = \frac{g_m}{2\pi f C_G} \quad (15)$$

$$f_T = f \left(\frac{|i_D|}{|i_G|} = 1 \right) \quad (16)$$

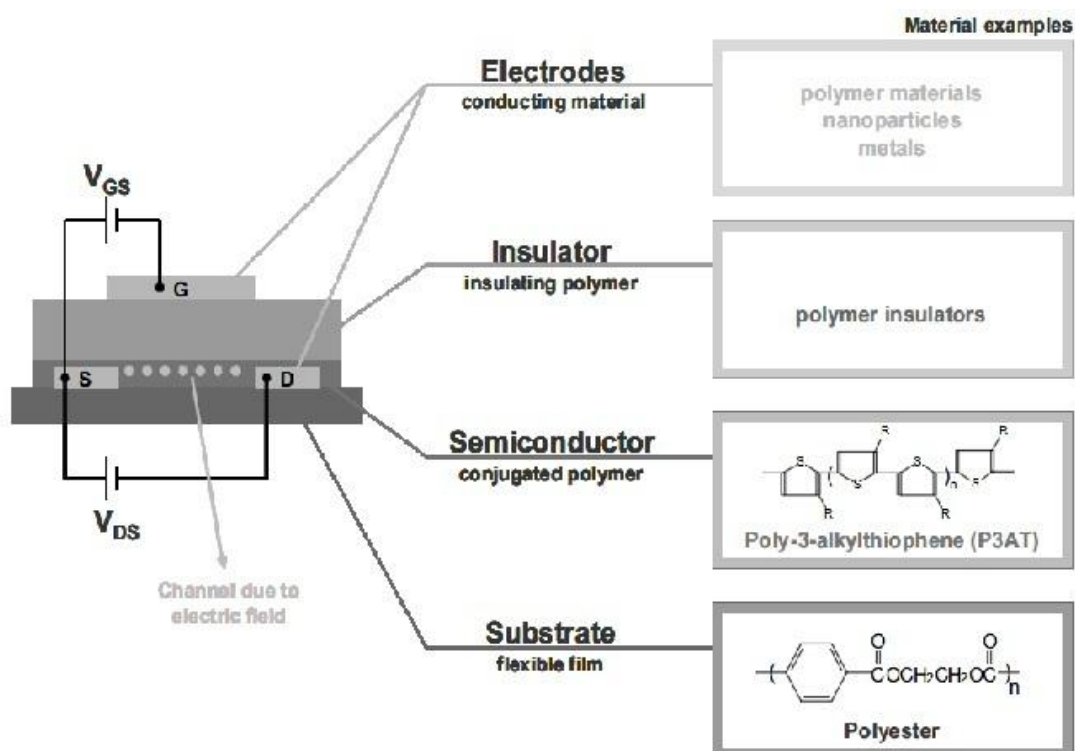
$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_G} \quad (17)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 17 η συχνότητα αποκοπής καθορίζεται μόνο από την διαγωγιμότητα g_m και την αντίστοιχη χωρητικότητα πύλης C_G . Από την πλευρά επιδόσεων g_m και C_G είναι οι πιο σημαντικοί παράμετροι του τρανζίστορ.

3.1.5 Αρχιτεκτονική & Κατασκευή OFET

Ένα Field-effect transistor (FET) (Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου) αποτελείται κυρίως από 4 διαφορετικά συστατικά:

- Ένα **ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό** για τις επαφές της πύλης (Gate), απαγωγού (Drain), πηγής (Source)
- Ένα **μονωτικό υλικό** για το διηλεκτρικό της πύλης
- Ένα **ημιαγώγιμο υλικό**
- Ένα **υπόστρωμα** που λειτουργεί σαν τον φορέα.



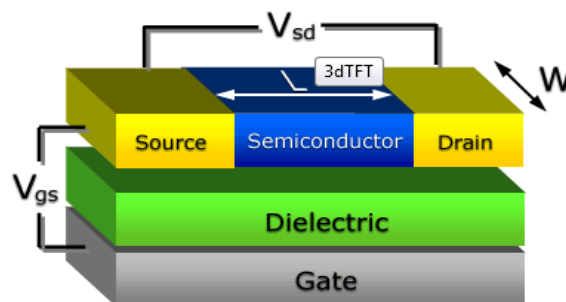
Σχήμα 68: Τυπική σχεδίαση ενός οργανικού τρανζίστορ. Τα ηλεκτρόδια της πηγής και του απαγωγού είναι τοποθετημένα σε φύλλο πολυεστέρα ακολουθούμενα από το ημιαγώγιμο στρώμα του πολυμερούς. Το μονωτικό στρώμα του πολυμερούς μονωτές και τελικό στρώμα το ηλεκτρόδιο της πύλης

Όπως βλέπουμε για να έχουμε ένα πλήρως οργανικό FET πέρα από την χρήση οργανικού ημιαγωγού για το κανάλι μας θα πρέπει να κάνουμε χρήση και άλλων υλικών. Ένα από αυτά τα υλικά που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην λειτουργία ενός οργανικού FET είναι και το διηλεκτρικό του. Τα **οργανικά διηλεκτρικά** παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως:

- Μπορούν να είναι επεξεργάσιμα υπό μορφή διαλύματος
- Να παρέχουν λεία φιλμ πάνω σε διαφανές υποστρώματα γυαλιού και πλαστικού
- Είναι κατάλληλα για την οπτοηλεκτρονική λόγω της υψηλής διαφάνειάς τους

- Μπορούν να παραμένουν σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι 200° C με ένα μικρό θερμικό συντελεστή
- Μπορούν να έχουν μια σχετικά μεγάλη διηλεκτρική σταθερά

Η πιο κοινή κατασκευαστική μέθοδος που χρησιμοποιείται στα OFET είναι αυτή των TFT. Η τεχνολογία TFT όμως έχει μια μακριά ιστορία καθώς η αρχική ιδέα με την ανάλογη πατέντα ανήκει στον Lilienfeld το 1933. Το πρώτο thin film transistor κατασκευάστηκε στα εργαστήρια της Bell το 1960 χρησιμοποιώντας της θεωρίες του Shockley. Τέλος τα πρώτα οργανικά TFT πρωτοπαρουσιάστηκαν το 1980. Η τεχνολογία TFT βασίζεται στην εναπόθεση υλικών πάνω σε ένα υπόστρωμα υπό μορφή λεπτών φιλμ. Τα στρώματα(layers) των λεπτών φιλμ τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο σχηματίζοντας ένα σωρό (stack).



Σχήμα 69: Αρχιτεκτονική TFT

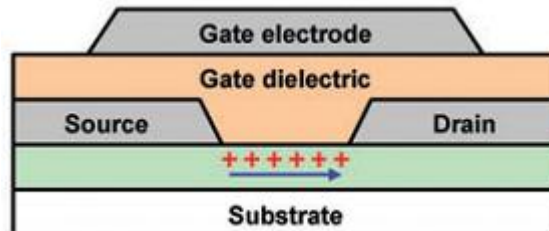
Το πιο κοινό υπόστρωμα για την δημιουργία OTFT είναι το γυαλί από την στιγμή που η κύρια εφαρμογή τους είναι για οθόνες OTFT LCD. Όμως η ανάγκη για εύκαμπτα υποστρώματα μεγαλώνει οπότε πλαστικά υποστρώματα όπως το PEN (Polyethylene Naphthalate ένας τύπος πολυεστέρα πολυμερούς) αρχίζουν να γίνονται πιο κοινά. Αν συγκρίνουμε τα οργανικά με τα ανοργανικά ηλεκτρονικά θα παρατηρήσουμε ότι τα τελευταία κάνουν χρήση του ημιαγωγικού υλικού σαν υπόστρωμα αντί για κάποιου υλικού όπως γυαλί ή πλαστικό. Το συνολικό πάχος μια συσκευής μπορεί να είναι λιγότερο από 50nm.

Ανάλογα με την ακολουθία που θα γίνει ή εναπόθεση των TFT μπορούν να διακρίνουμε 4 διαφορετικές σχεδιάσεις OTFT και οι οποίες καθορίζονται από την θέση της πηγής, της πύλης και του απαγωγού μέσα στο σωρό(stack):

1. Top-Gate, Top-Contact (**TGTC**) TFT
2. Top Gate, Bottom Contact (**TGBC**) TFT
3. Bottom-Gate, Bottom Contact (**BGBC**) TFT
4. Bottom-Gate , Top Contact (**BGTC**) TFT

1) Top-Gate, Top-Contact (TGTC) coplanar TFT

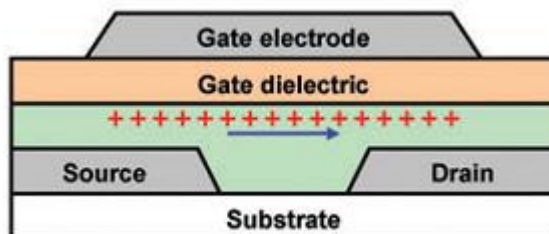
Η πύλη έχει την πιο μακρινή απόσταση από το υπόστρωμα, η πηγή και ο απαγωγός είναι τοποθετημένοι πάνω στην διεπαφή διηλεκτρικού-ημιαγωγού



Σχήμα 70: Top-Gate, Top-Contact

2) Top Gate, Bottom Contact (TGBC) staggered TFT

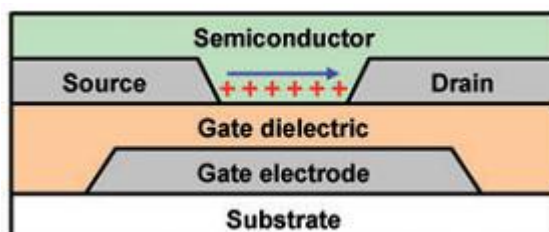
Η πύλη βρίσκεται ακόμα στο εξωτερικό στρώμα αλλά η πηγή και ο απαγωγός τώρα βρίσκονται δίπλα στην διεπαφή ημιαγωγού υποστρώματος.



Σχήμα 71: Top Gate, Bottom Contact

3) Bottom-Gate, Bottom Contact (BGBC) coplanar TFT

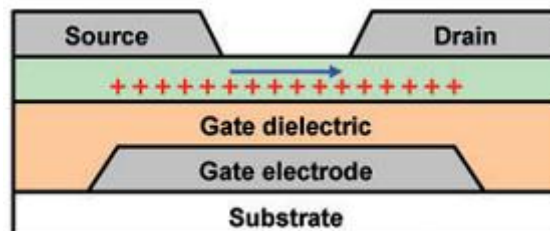
Η πύλη είναι ενσωματωμένη μέσα στο διηλεκτρικό πάνω ακριβώς από το υπόστρωμα. Και η πηγή και ο απαγωγός βρίσκονται στην διεπαφή διηλεκτρικού ημιαγωγού.



Σχήμα 72: Bottom-Gate, Bottom Contact

4) Bottom-Gate , Top Contact (BGTC) staggered TFT

Η πύλη είναι ενσωματωμένη μέσα στο διηλεκτρικό πάνω από το υπόστρωμα αλλά η πηγή και ο απαγωγός βρίσκονται πάνω από το ημιαγωγίμο στρώμα



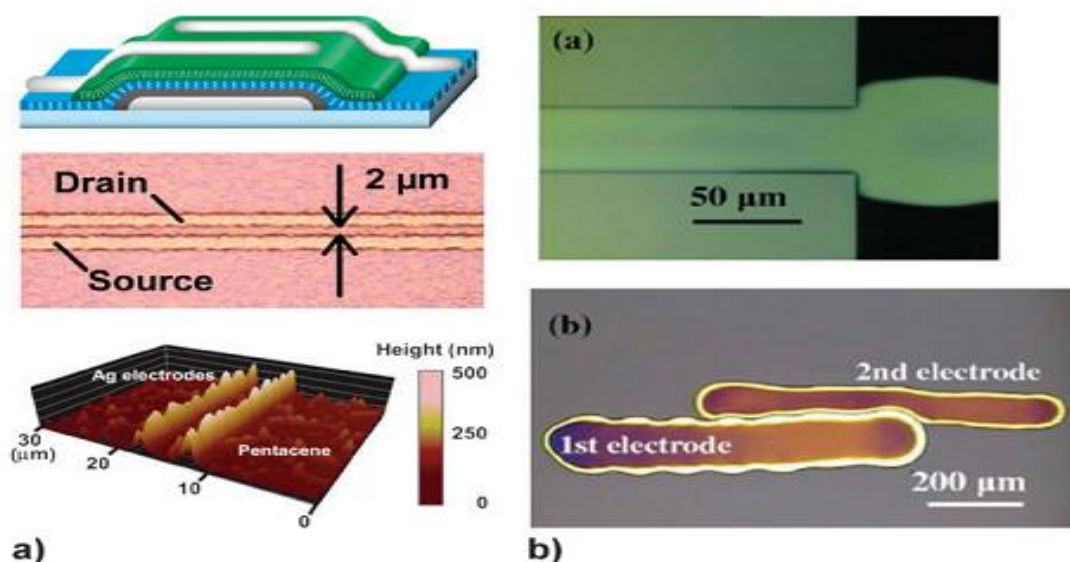
Σχήμα 73: Bottom-Gate , Top Contact

Πέρα των 4 βασικών αρχιτεκτονικών που αναφέραμε υπάρχουν πολλές σχεδιαστικές φιλοσοφίες για την παραγωγή OFET και κάθε μία από αυτές τις αρχιτεκτονικές όπως γίνεται αντιληπτό προσφέρει τα ανάλογα προτερήματα αλλά και σχεδιαστικούς περιορισμούς. Για παράδειγμα οι TGBC συσκευές προσφέρουν μεγαλύτερη επιφάνεια έγχυσης (δηλαδή η επιφάνεια από την οποία οι φορείς φορτίου φεύγουν από την πηγή και εισέρχονται στον οργανικό ημιαγωγό), όμως παραδοσιακά οι BGBC coplanar συσκευές είναι πιο εύκολο να παρασκευαστούν άρα έχουν μικρότερο κόστος και προτιμούνται. Αυτό συμβαίνει γιατί το ημιαγωγίμο στρώμα δεν χρειάζεται να εκτεθεί στα εν δυνάμει επικίνδυνα χημικά και διαδικασίες που απαιτούνται για την κατασκευή των επιμέρους στρωμάτων. Έτσι δεν καταστρέφουμε την thin film μικροδομή του οργανικού υλικού που είναι πολύ ευαίσθητη σε εξωτερικές διαταραχές.

Ακόμα η παρουσία ενός ενεργειακού φράγματος στις διεπαφές μεταξύ οργανικού ημιαγωγού και τις επαφές πηγής απαγωγού αναμένετε να εμποδίσει την μεταφορά των φορέων φορτίου μεταξύ των επαφών και του ημιαγωγού. Μέσα από πειράματα και εξομοιώσεις έχει παρατηρηθεί ότι για το ίδιο επίπεδο ενεργειακού φράγματος οι staggered δομές (2,4) έχουν το πλεονέκτημα να επηρεάζονται λιγότερο από αυτό το φράγμα από ότι οι coplanar δομές. Όμως για την περίπτωση της coplanar bottom gate δομής το φαινόμενο του ενεργειακού φράγματος στην μεταφορά των φορέων μπορεί να μειωθεί σημαντικά αν μετατρέψουμε κατάλληλα την επιφάνεια της πηγής και απαγωγού. Αυτό μπορούμε να το κάνουμε είτε με ένα λεπτό οργανικό layer που έχει το κατάλληλο dipole moment (διπολική ροπή) ή με ένα λεπτό οξειδίο μετάλλου.

Παράλληλα στην κατασκευή έχουμε επιπρόσθετους περιορισμούς. Για παράδειγμα δεν μπορούμε να κάνουμε χρήση μη-ευγενών μετάλλων όπως αλουμίνιο ή χρώμιο καθώς δεν είναι κατάλληλα για τα ηλεκτρόδια της πύλης στις inverted δομές (bottom gate) καθώς αυτά

τα μέταλλα παρουσιάζουν εξαιρετικά προσκόλληση με τα υποστρώματα από γυαλί και πλαστικό. Ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός συνήθως αποτελούν μια δημοφιλή επιλογή για τις επαφές πηγής και απαγωγού καθώς τείνουν να έχουν καλύτερη συμπεριφορά για τα p-type αλλά και n-type TFTs. Τα μέταλλα αυτά μπορούν εύκολα αναεναποθεθούν μέσω εναπόθεσης σε κενό, και να διαμορφωθούν (patterned) με πολλούς τρόπους όπως photolithography, συνδυασμό lift-off και wet-chemical etching, με εναπόθεση shadow mask, ψηφιακή λιθογραφία, inkjet printing ενός μεταλλικού εναιωρήματος νανοσωματιδίων κ.τ.λ. Η παράμετρος κλειδί για την επιτυχή διαμόρφωση των επαφών πηγής/ απαγωγού είναι ιδανικά η επίτευξη του μικρότερου δυνατού μεγέθους.

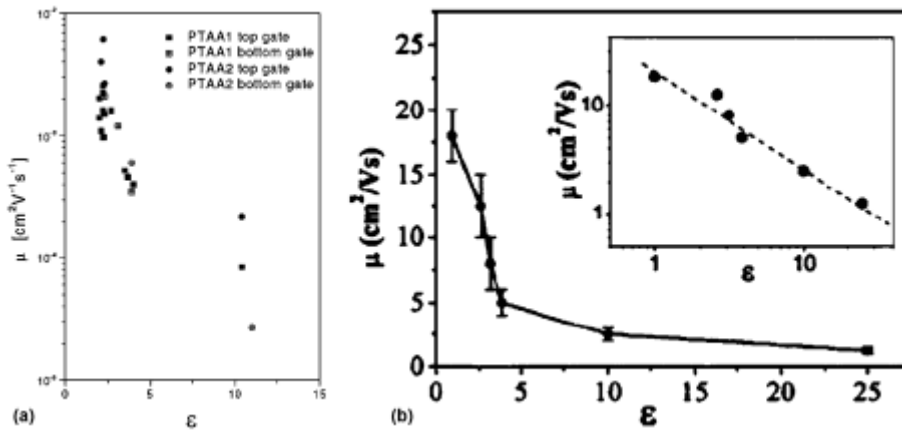


Σχήμα 74: (a) Subfemtoliter inkjet printing των μεταλλικών επαφών πηγής απαγωγού για inverted staggered Pentacene TFTs. (b) Self-Alligned inkjet printing επαφών πηγής-απαγωγού για Top-Gate polymer TFTs

Το πάχος του **διηλεκτρικού** της πύλης αποτελεί σχεδόν πάντα ένα συμβιβασμό μεταξύ των απαιτήσεων για μεγάλη σύζευξη πύλης (π.χ μια μεγάλη χωρητικότητα του διηλεκτρικού ανά μονάδα επιφανείας), χαμηλές τάσεις λειτουργίας και χαμηλά ρεύματα διαρροής. Η μεγάλη σύζευξη πύλης σημαίνει ότι τα τρανζίστορ μπορούν να λειτουργούν σε χαμηλότερες τάσεις κάτι που είναι σημαντικό όταν τα TFT σχεδιάζονται για φορητές εφαρμογές ή για near field radio frequency coupling. Ακόμα μια μεγάλη χωρητικότητα σημαίνει ότι η πυκνότητα των φορέων στο κανάλι ελέγχεται από την τάση V_{gs} και όχι από την V_{ds} κάτι σημαντικό για τα TFTs με μικρό μήκος καναλιού. Ένας τρόπος για να έχουμε μεγάλη χωρητικότητα είναι να επιλέξουμε ένα υλικό με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά. Όμως στην πράξη έχει αποδειχτεί ότι η ευκινησία των φορέων φορτίου μειώνεται καθώς η διηλεκτρική σταθερά του υλικού αυξάνεται. Σαν εναλλακτικό των μεταλλικών οξειδίων με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά μπορούν να

χρησιμοποιήσουμε υλικά χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς με παρα πολύ μικρό πάχος ή λεπτές πολυστρωματικές στρώσεις που θα έχουμε τροποποιήσει κατάλληλα τις ιδιότητες τους.

Ο μεγαλύτερος προβληματισμός με τα διηλεκτρικά μικρού πάχους είναι η αναπόφευκτη αύξηση στην διαρροή της πύλης λόγω του φαινομένου σήραγγας καθώς το πάχος μειώνεται. Μέσα από την έρευνα έχουν προκύψει διάφορες υποσχόμενες λύσεις για υψηλής ποιότητας λεπτά διηλεκτρικά με χαμηλή διαρροή πύλης για χαμηλής τάσης TFTs.



Σχήμα 75: Σχέση μεταξύ της επιτρεπτότητας του διηλεκτρικού της πύλης και της ευκινησίας των φορέων στο κανάλι του οργανικού τρανζιστορ.

3.1.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα OFET

Τα OFET παρόλο που δεν είναι πλήρως ανταγωνιστικά με τα ανόργανα FET ειδικά σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές ταχύτητες μεταγωγής παρουσιάζουν όλα τα πλεονεκτήματα των οργανικών ημιαγωγών. Δηλαδή:

- είναι ανταγωνιστικά σε σχέση με τα τρανζίστορ πυριτίου σε εφαρμογές που απαιτούν μεγάλη επιφάνεια κάλυψης
- Παρουσιάζουν ευκαμψία
- Μπορούν να κατασκευαστούν σε χαμηλές θερμοκρασίες ,(κάτω των 120° C) και υπό συνθήκες λίγου ή μηδενικού κενού κάτι που τα κάνει συμβατά με τα πλαστικά υποστρώματα, ενώ οι ανόργανοι ημιαγωγοί απαιτούν συνθήκες 900° C και υψηλό κενό.
- χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τα παραδοσιακά FET χωρίς όμως να έχουμε μεγάλη μείωση των επιδόσεων
- Λόγω του μικρότερου κόστους παράλληλα καθίστανται και πιο αναλώσιμα και πιο εύκολα για αντικατάσταση

Τα οργανικά τρανζίστορ όμως παρουσιάζουν ακόμα πολλά μειονεκτήματα όπως:

- Μικρότερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τους ανόργανους ημιαγωγούς
- Έχουν μικρότερη απόδοση σε σχέση με τα ανόργανα FET
- Μικρότερη ευκινησία των φορέων φορτίου τουλάχιστον κατά δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με τα κρυσταλλικά ανόργανα υλικά, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερους χρόνους μεταγωγής
- Συνήθως δεν λειτουργούν σε κατάσταση αντιστροφής
- Παρουσιάζουν ευαισθησία στην υγρασία

Παρόλη την πρόοδο που έχουν γίνει από τα OFET ειδικά μετά την ανακάλυψη υψηλών επιδόσεων υλικών η τύπου που επιτρέπουν την χρήση CMOS λογικής έχουν ακόμα πολλές προκλήσεις να αντιμετωπίσουν .Μία μεγάλη πρόκληση στην παραγωγή των οργανικών τρανζίστορ είναι η εύρεση του κατάλληλου συνδυασμού υλικών και διαλυτών τα οποία δεν αλληλεπιδρούν και καταστρέφονται μεταξύ τους.

3.2 OLED lighting & Display

3.2.1 Γενικά OLED L&D

Ένα OLED (Organic Light Emitting diode) είναι μια συσκευή LED στην οποία το εκπέμπων ηλεκτροφωταυγές στρώμα είναι ένα φιλμ από οργανικά στοιχεία αντί για κάποιο ανόργανο υλικό. Αποτελείται από διάφορα ημιαγωγιμα στρώματα (συνήθως 2-3 layers οργανικού υλικού) τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και έχουν πάχος 100-500 νανόμετρα. Δηλαδή περίπου 200 φορές μικρότερα από ότι μια ανθρώπινη τρίχα.

Οι πρώτες παρατηρήσεις ηλεκτροφωταύγειας σε οργανικά υλικά έγιναν το 1950 από τον Bernanose και τους συνεργάτες του στο πανεπιστήμιο Nancy-Universite της Γαλλίας χρησιμοποιώντας AC τάση σε υλικά όπως το Acridine Orange. Το 1960 ο Martin Pope και οι συνεργάτες του στο πανεπιστήμιο της Νέας Υόρκης ανέπτυξαν dark-injected επαφές ηλεκτροδίων σε οργανικούς κρυστάλλους και περιέγραψαν τις απαραίτητες ενεργειακές προϋποθέσεις που αυτές πρέπει να έχουν. Οι επαφές αυτές είναι η βάση για την έγχυση φορέων φορτίου σε όλες τις σύγχρονες OLED συσκευές. Οι πρώτες παρατηρήσεις ηλεκτροφωταύγειας από ένα οργανικό μόριο (anthracene) έγιναν το 1963 πάλι από τον Pope και τους συνεργάτες του όταν εφάρμοζαν ένα DC δυναμικό της τάξεως των 400Volt πάνω του (υπό συνθήκες κενού). Η επίτευξη αυτή όμως δεν κίνησε πολύ το ενδιαφέρον της βιομηχανίας καθώς το εφαρμοζόμενο δυναμικό ήταν πάρα πολύ υψηλό καθιστώντας το μη πρακτικό. Η επανάσταση στα οργανικά LED ήρθε το 1987 από τον Tang και Van Slyke οι οποίοι κατασκεύασαν μια πολύ καινοτόμα δομή. Η δομή αυτή έκανε χρήση δύο ξεχωριστών στρωμάτων. Ένα για την μεταφορά οπών και άλλο ένα για την μεταφορά ηλεκτρονίων. Έτσι η ανασύσταση και η εκπομπή του φωτός προέκυπτε στο μέσω του οργανικού στρώματος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της εφαρμοζόμενης τάσης και δραματική βελτίωση της απόδοσης της συσκευής όπου και οδήγησε στην σημερινή εποχή των OLED.



Εικόνα 15: Πρωτότυπο πλακίδιο διάφανου OLED φωτισμού (πηγή philips)



Εικόνα 16: OLED display 55ιντσών και πάχους μόλις 4χιλιοστών (πηγή LG)

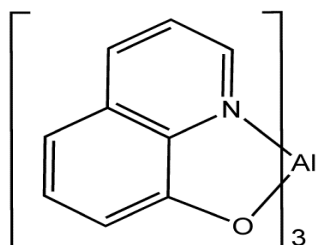
3.2.2 Υλικά OLED L&D

Γενικά θα μπορούσαμε να ξεχωρίσουμε τα OLED σε διάφορες κατηγορίες. Ανάλογα με τι τύπου οργανικό υλικό χρησιμοποιούμε και ανάλογα με την αρχιτεκτονική τους

Ανάλογα με το υλικό έχουμε 3 κύριες κατηγορίες OLED

- Small Molecule Oled
- Polymer OLED
- Phosphorescent OLED

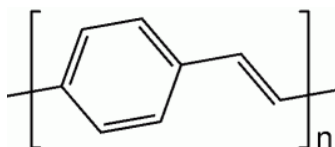
Small Molecule OLED: Όταν αναφερόμαστε στον όρο OLED παραδοσιακά αναφερόμαστε σε αυτούς του είδους OLED καθώς είναι και τα πρώτα που αναπτύχθηκαν. Εναλλακτικά ονομάζονται και SM-OLED. Τα πιο συνηθισμένα μόρια που χρησιμοποιούνται είναι οργανομεταλλικές χηλικές ενώσεις (organometallic chelates) όπως το Alq_3 , φθορίζων και phosphorescent βαφές και συζυγιακά δενδριμερή



Εικόνα 17: Alq_3 Συχνά χρησιμοποιούμενο στα SM-OLED

Polymer OLED: Τα PLED (Polymer light-emitting diodes) ή LEP (light emitting polymers) κάνουν χρήση ενός ηλεκτροφωταυγούς αγωγίμου πολυμερούς το οποίο εκπέμπει φως όταν συνδέεται με κάποια εξωτερική τάση. Χρησιμοποιούνται σαν Thin-Film έγχρωμες οθόνες πλήρους φάσματος. Είναι αρκετά αποδοτικά και κάνουν σχετικά μικρή χρήση ενέργειας αναλογικά με το φως που παράγουν. Συνηθισμένα

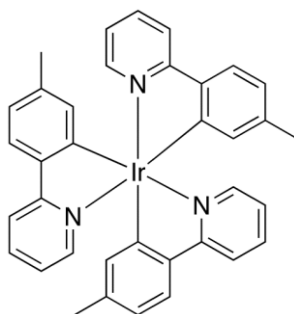
πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα PLED είναι poly(p-phenylene vinylene) και polyfluorene.



Εικόνα 18: poly(p-phenylene vinylene) που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο PLED

Πέρα από τις οθόνες τα polymer led χρησιμοποιούνται κατά κόρον και για εφαρμογές φωτισμού. Παρόλο που τα πρώτα OLED ήταν SM-OLED αυτά κατασκευάζονται μέσω εναπόθεσης κενού (Vacuum deposition) η οποία είναι μια ακριβή παραγωγική διαδικασία. Εν αντιθέσει τα PLED μπορούν να κατασκευαστούν πιο εύκολα και σε μεγαλύτερες επιφάνειες.

Phosphorescent OLED: Είναι Φωσφορίζοντα OLED που κάνουν χρήση της αρχής της electrophosphorescence για να μετατρέψουν την ηλεκτρική ενέργεια ενός OLED σε φως με πολύ υψηλή απόδοση. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας πολυμερές όπως poly(n-vinylcarbazole)

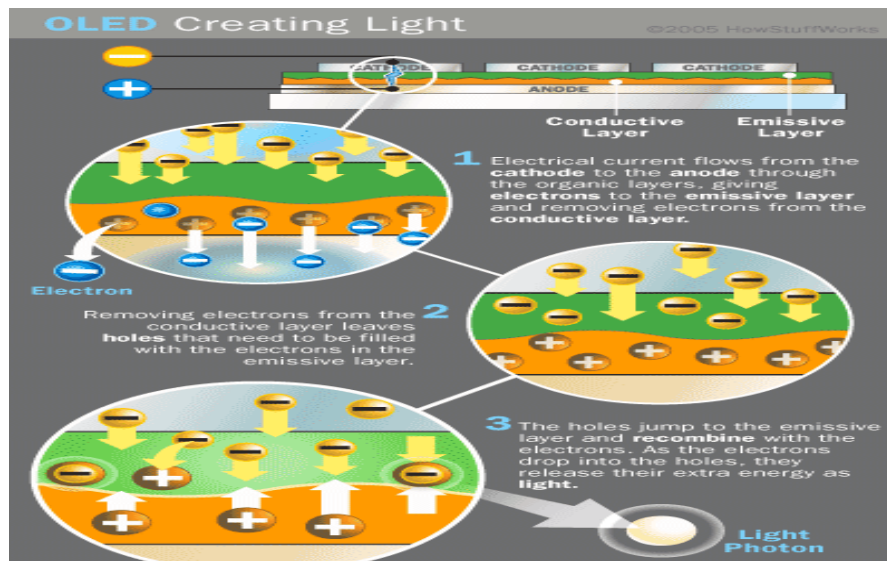


Εικόνα 19: Ir(mppy)₃, phosphorescent dopant που εκπέμπει πράσινο φως

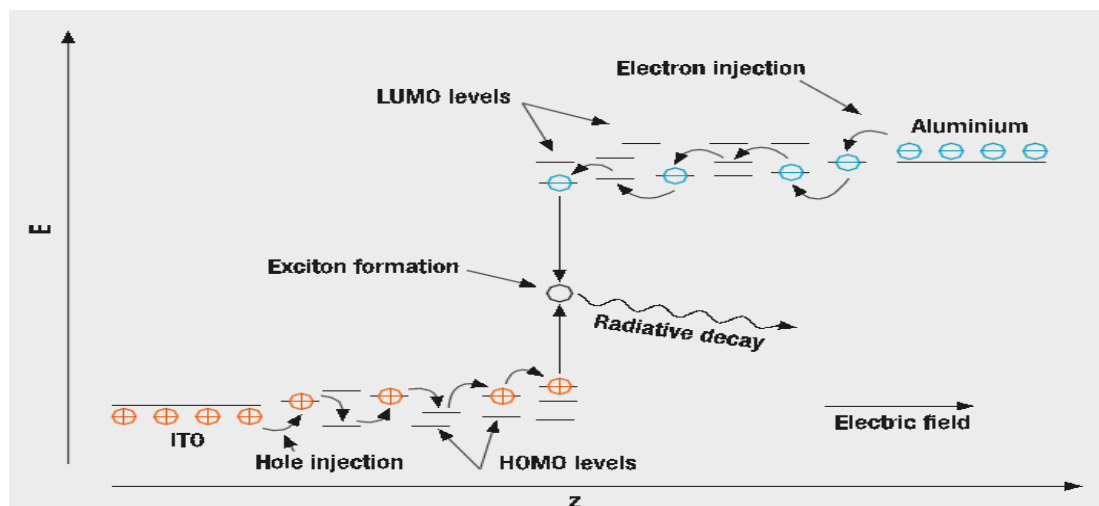
3.2.3 Αρχές Λειτουργίας OLED L&D

Τα OLED εκπέμπουν φως με παρόμοιο τρόπο με αυτόν των LED μέσω μίας διαδικασίας που ονομάζεται ηλεκτροφωσφορισμός. Όταν εφαρμόζουμε μια DC τάση στα ηλεκτρόδια ένα ηλεκτρικό ρεύμα ρέει από την άνοδο στην κάθοδο κατά μήκος των οργανικών στρωμάτων. Η κάθοδος (LUMO level) μας δίνει ηλεκτρόνια στο στρώμα εκπομπής ενώ η άνοδος (HOMO Level) αφαιρεί τα ηλεκτρόνια από το αγώγιμο στρώμα (δηλαδή δημιουργεί οπές). Στα σύνορα μεταξύ του στρώματος εκπομπής και του αγώγιμου στρώματος τα ηλεκτρόνια συναντάνε τις οπές. Όταν ένα ηλεκτρόνιο συναντάει μια οπή τότε το ηλεκτρόνιο συμπληρώνει αυτή την οπή (δημιουργία εξιτονίου). Όταν συμβαίνει αυτό το ηλεκτρόνιο μεταπηδάει στο ενεργειακό επίπεδο του ατόμου στο οποίο ανήκει η οπή και το ηλεκτρόνιο δίνει ενέργεια με την μορφή ενός φωτονίου. Τότε το OLED εκπέμπει φως. Το μήκος κύματος του παραγόμενου φωτός εξαρτάται από τις ημιαγώγιμες ιδιότητες του οργανικού υλικού που χρησιμοποιούμε στο εκπεμπόμενο στρώμα. Η

ένταση ή η φωτεινότητα του φωτός εξαρτάται από το μέγεθος του ηλεκτρικού ρεύματος που εφαρμόζεται. Όσο περισσότερο ρεύμα τόσο περισσότερο φως.



Από την στιγμή που η μεταφορά φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς βασίζεται σε ανεξάρτητες hopping διαδικασίες μεταξύ περισσότερο ή λιγότερο απομονωμένων μορίων κατά μήκος της αλυσίδας των πολυμερών, η αγωγιμότητα των οργανικών ημιαγωγών είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τους ανοργανικούς τους ανταγωνιστές. Επίσης η έννοια των ζωνών ενέργειας με εξαιρετικά delocalized κυματοσυναρτήσεις δεν είναι εφαρμόσιμη στα οργανικά ηλεκτρονικά. Αντί για ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας έχουμε τους αντίστοιχους όρους “HOMO level” (Highest Occupied Molecular Orbital) και “LUMO Level” (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Πριν φθίνουν ακτινοβολώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών θα δημιουργήσει ένα εξιτώνιο σε ένα ενδιάμεσο βήμα το οποίο τελικά θα εκπέψει φως όταν φθίνει.



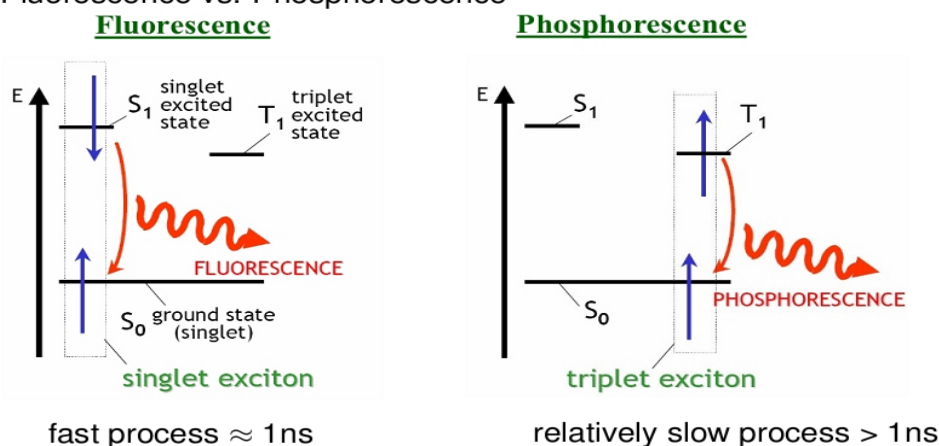
Σχήμα 76: Hopping transport και ανασύσταση μέσα σε ένα OLED

Ανάλογα με την χημική δομή ένα μόριο χρωστικής μπορεί να είναι:

- **Fluorescent**
- **Phosphorescent**

Τα fluorescent υλικά έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (και ανακαλυφθήκαν πρώτα) αλλά είναι και λιγότερο αποδοτικά από ότι τα phosphorescent υλικά. Μόνο στα phosphorescent όλα τα singlet και triplet εξιτόνια μπορούν να εκπέψουν ακτινοβολώντας. Εδώ να υπενθυμίσουμε ότι ανάλογα με το πώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές θα συνδυαστούν , δηλαδή ανάλογα με το άθροισμα των spin τους , θα πάρουμε μία singlet η triplet κατάσταση. Με την έννοια singlet(συμβολίζεται με S) εννοούμε όταν το άθροισμα των spin των αντίθετων φορτίων που συνδυάζονται για να δημιουργήσουν ένα εξιτόνιο μας κάνει μηδέν . Αντίθετα όταν δεν είναι μηδέν έχουμε triplet κατάσταση(συμβολίζεται με T).

Fluorescence vs. Phosphorescence



Σχήμα 77: Fluorescence Vs Phosphorescence

Στατιστικά υπάρχει μια πιθανότητα της τάξεως του 25% να δημιουργηθεί ένα singlet εξιτόνιο και 75% να δημιουργηθεί ένα triplet εξιτόνιο. Όσο αφορά λοιπόν την απόδοση της συσκευής αυτή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Το photoluminescence quantum yield (PLQY) είναι μία από αυτές και δίνεται από την σχέση:

$$\Phi_p = \frac{\text{number of photos emitted}}{\text{number of photons absorbed}} \quad \text{typical } \Phi_{pl} = 10 - 60\% \text{ in semiconducting polymers}$$

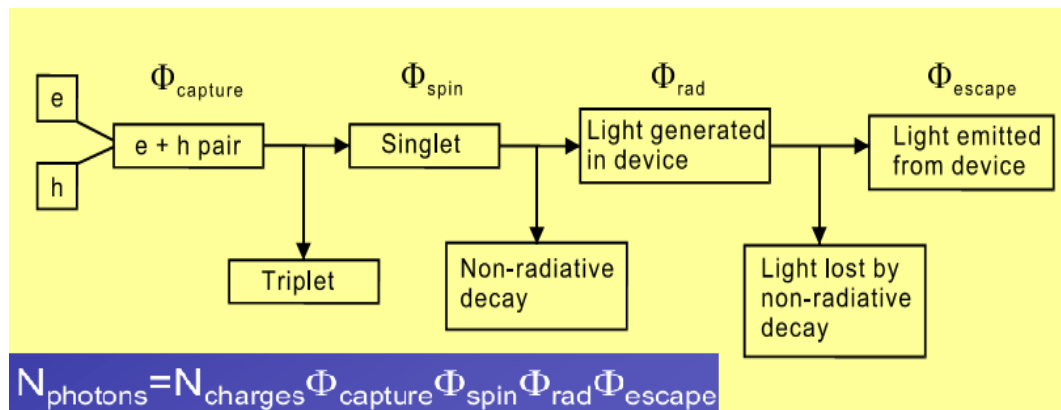
Ακόμα η external quantum efficiency,

$$\Phi_{ext} = \frac{\text{number of photons emitted}}{\text{number of charges passing through device}}$$

Και η internal quantum efficiency,

$$\Phi_{\text{int}} = \frac{\text{number of photons generated inside device}}{\text{number of charges passing through device}}$$

Στο επόμενο σχήμα δίνονται γραφικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός OLED για ένα fluorescent OLED.



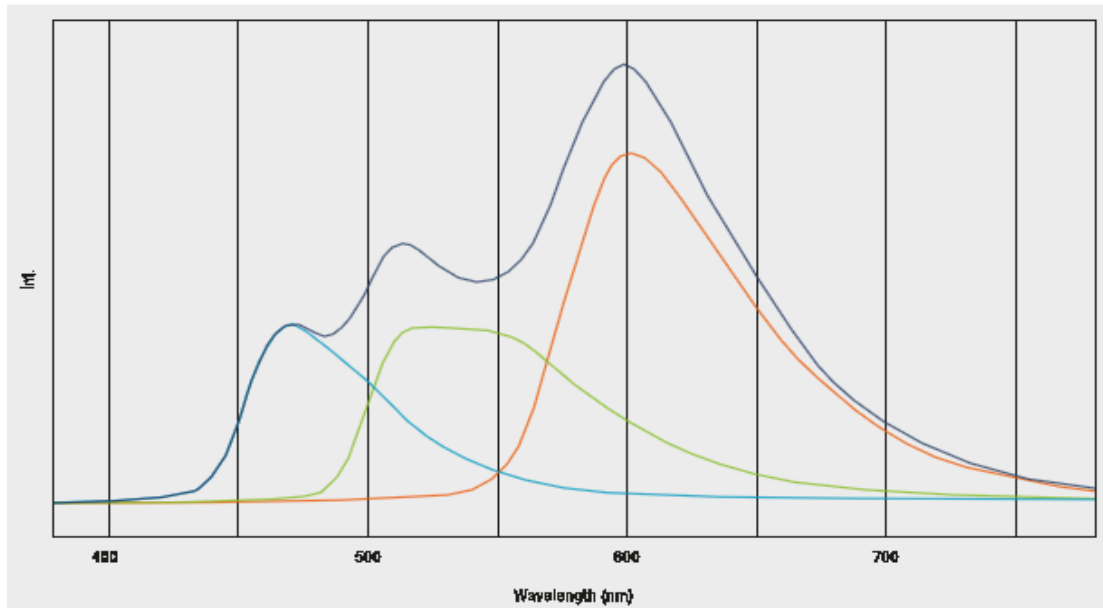
Σχήμα 78: Λειτουργία ενός οργανικού LED και η απόδοση του (fluorescent). Το Φ_{capture} αναφέρεται στην σταθεροποιημένη έγχυση ηλεκτρονίων και όπως και στην μεταφορά, Το Φ_{spin} στο υλικό μας και στο αν εκμεταλλευόμαστε singlet, triplet εξιτόνια ή και τα δύο. $\Phi_{\text{radiative}}$ το ποσοστό των εξιτονίων που φθίνει ακτινοβολώντας το οποίο αναμένεται να είναι το ίδιο με το PLQY

Για την βελτιστοποίηση λοιπόν της συνολικής απόδοσης ενός OLED δεν έχουμε παρά να αυξήσουμε κάποια από τις επιμέρους αποδώσεις Φ

$$\Phi_{\text{ext}} = \Phi_{\text{capture}} * \Phi_{\text{spin}} * \Phi_{\text{rad}} * \Phi_{\text{escape}}$$

Τα OLED που κάνουν χρήση fluorescence χρωστικών αυτομάτως σημαίνει ότι έχουν ένα ανώτατο όριο στην internal quantum efficiency (το ποσοστό των εξιτονίων που σχηματίζονται και οδηγούν στην εκπομπή ενός φωτονίου) της τάξεως του 25% καθώς μπορούν να εκμεταλλεύονται μόνο τα singlet εξιτόνια λόγω κβαντομηχανικών περιορισμών. Δηλαδή τα $\frac{3}{4}$ όλων των εξιτονίων χάνονται. Όμως δεν συμβαίνει το ίδιο με τις phosphorescent χρωστικές καθώς αυτές μπορούν να εκμεταλλεύονται και τα triplet και τα singlet εξιτόνια επιτρέποντας στην internal quantum efficiency να φτάνει το θεωρητικό επίπεδο του 100%. Μέχρι τώρα ο χρόνος ζωής των phosphorescent εκπομπών ειδικά για μικρά μήκη κύματος είναι κατώτερα από αυτά των Fluorescent. Παρόλα αυτά είναι γενικά αποδεκτό ότι το μέλλον των oled βρίσκεται στα phosphorescent υλικά. Πέρα από το γεγονός ότι στα fluorescent oled «χάνουμε» τα $\frac{3}{4}$ των εξιτονίων έχουμε και άλλες απώλειες όπως το ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό του φωτός καταφέρνει να ξεφύγει μέσα από την συσκευή μας (περίπου το 20% για small molecule oled και 30% για polymer oled).

Το υπόλοιπο χάνεται λόγω ολικών ανακλάσεων μέσα στην ίδια την συσκευή.

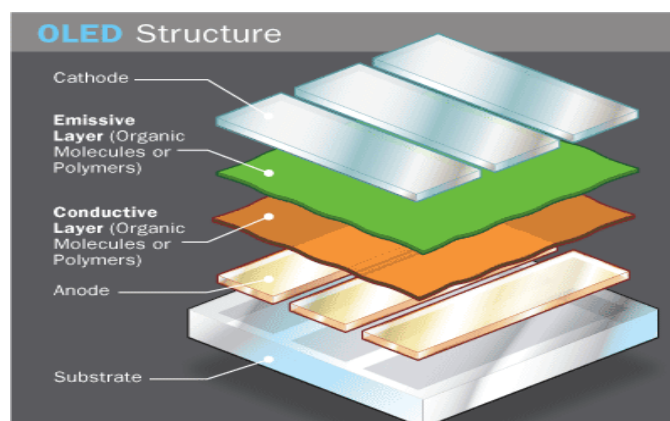


Σχήμα 79:Τυπικό φάσμα εκπομπής των οργανικών υλικών. Το διάγραμμα δείχνει το φάσμα των κόκκινων, πράσινων και μπλε εκπομπών και την υπέρθεση τους η οποία παράγει άσπρο φάσμα εκπομπής σε ένα υψηλό δείκτη χρωματικής απόδοσης.

3.2.4 Αρχιτεκτονική OLED L&D

Ανεξάρτητα από το υλικό ή την σχεδίαση κάθε συσκευή OLED είτε αυτή προορίζεται για φωτισμό είτε για απεικόνιση αποτελείται από τα παρακάτω κοινά βασικά στοιχεία:

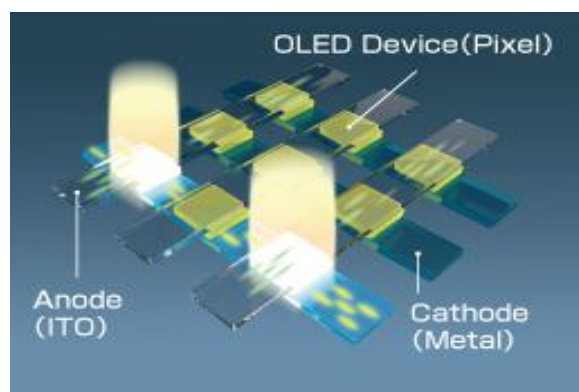
- **Υπόστρωμα**(Μπορεί να είναι κάποιο πλαστικό ή γυαλί και ο σκοπός του είναι να παρέχει μηχανική στήριξη στην όλη κατασκευή)
- **Άνοδος**(Είναι διαφανής και αναλαμβάνει την αφαίρεση ηλεκτρονίων δηλαδή την δημιουργία οπών όταν ρέει ρεύμα στην συσκευή)
- **Οργανικά στρώματα**(Δηλαδή στρώσεις ημιαγωγικού οργανικού υλικού αποτελούμενο είτε από μικρά μόρια ή πολυμερή)
- **Αγώγιμο στρώμα**(Είναι ένα στρώμα κατασκευασμένο από μόρια πλαστικού όπως polyaniline και μεταφέρει οπές από την άνοδο)
- **Στρώμα Εκπομπής** (Κατασκευάζεται από οργανικά μόρια διαφορετικά από αυτά του αγώγιμου στρώματος όπως η polyfluorene και σκοπό έχει την μεταφορά ηλεκτρονίων από την κάθοδο. Στο συγκεκριμένο στρώμα έχουμε και την εκπομπή φωτός)
- **Κάθοδος**(Ανάλογα με την σχεδίαση μπορεί να είναι διαφανής ή αδιαφανής. Η κάθοδος εγχέει ηλεκτρόνια όταν ένα ρεύμα περνάει μέσα από την συσκευή)



Εικόνα 20:Τυπική δομή OLED

Μπορούμε να βρούμε κάποιες αρχιτεκτονικές όπου χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για εφαρμογές φωτισμού όπως αυτή των white oled μονού στρώματος όπου με χρήση ενός πολυμερούς και μιας τυπικής δομής OLED παράγουμε μονοχρωματικό φως. Παρόλα αυτά όλες οι αρχιτεκτονικές απεικόνισης OLED displays μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για εφαρμογές φωτισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση 3 διαφορετικών subpixel RGB όπου με χρήση και των τριών βασικών χρωμάτων (Red,Green,Blue) μπορούμε να αναπαράγουμε

λευκό φως και μάλιστα με την ένταση και το συγκεκριμένο μήκος κύματος που θέλουμε.



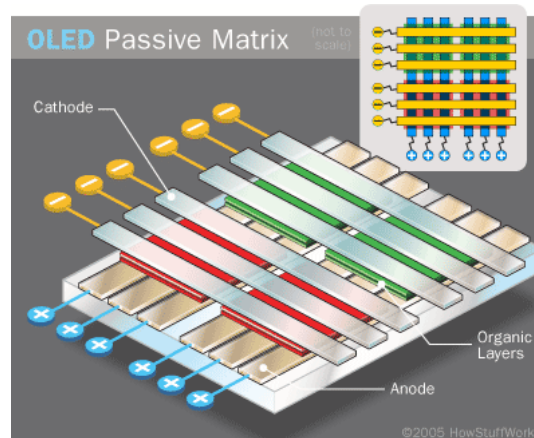
Εικόνα 21: Μεμονωμένα OLED όπου συνδυαστικά σχηματίζουν μία OLED display

Η μόνη διαφορά όταν χρησιμοποιούμε τις παρακάτω αρχιτεκτονικές που θα αναφέρουμε παρακάτω μεταξύ εφαρμογών φωτισμού και εφαρμογών απεικόνισης είναι ότι για την πρώτη περίπτωση δεν χρειαζόμαστε πολύπλοκα κυκλώματα οδήγησης των pixel. Έτσι λοιπόν οι βασικές αρχιτεκτονικές των OLED είναι οι παρακάτω:

- Passive-Matrix OLED
- Active Matrix OLED
- Transparent OLED
- Top-Emitting OLED
- Foldable OLED
- White OLED
- Stack OLED

Passive-Matrix OLED

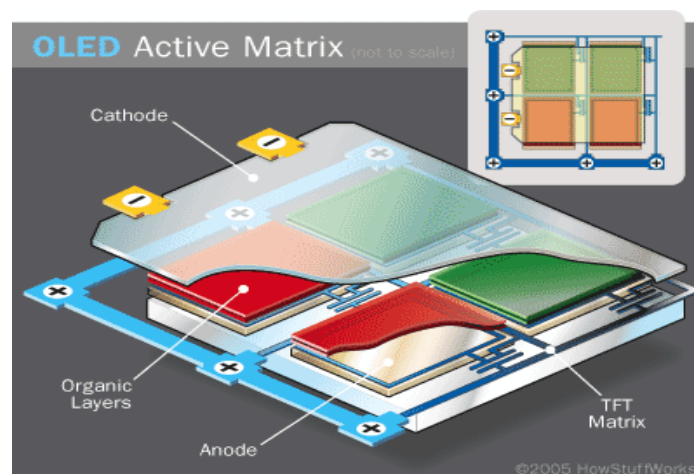
Τα Passive-Matrix OLED έχουν καθόδους και ανόδους σε σχήματα λωρίδας και κατανεμημένες με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι κάθετες μεταξύ τους. Ενδιάμεσα τους βρίσκονται τα ημιαγώγιμα οργανικά στρώματα. Στις διασταυρώσεις των ανόδων και των καθόδων βρίσκονται τα pixel από όπου εκπέμπεται το φως. Όταν θέλουμε να ενεργοποιήσουμε ένα συγκεκριμένο pixel τότε με την βοήθεια εξωτερικών ηλεκτρικών κυκλωμάτων εφαρμόζουμε τάση στην ανάλογη άνοδο και κάθοδο. Η φωτεινότητα του κάθε pixel είναι ανάλογη με την εφαρμοζόμενη τάση. Τα PMOLED είναι εύκολα στην κατασκευή αλλά καταναλώνουν περισσότερη ενέργεια από άλλους τύπους OLED. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της ενέργειας που χρειάζεται για τα εξωτερικά κυκλώματα. Τα PMOLED είναι πιο αποδοτικά για κείμενα και εικόνες και για μικρού μεγέθους οθόνες (2-3 ίντσες). Ακόμα όμως και με την παραπάνω ενέργεια που χρειάζονται τα εξωτερικά κυκλώματα τα PMOLED είναι πιο αποδοτικά από της οθόνες LCD.



Σχήμα 80: Σχηματική αναπαράσταση PMOLED

Active-Matrix OLED (AMOLED)

Τα AMOLED κάνουν χρήση ολόκληρων στρωμάτων οργανικών καθόδων και ανόδων. Η άνοδος στα AMOLED επικαλύπτεται από μια συστοιχία TFT transistor που σχηματίζουν ένα πίνακα. Η συστοιχία των TFT αποτελεί και το κύκλωμα που οδηγεί την οθόνη και καθορίζει ποια Pixel θα λειτουργούν και πια όχι για την δημιουργία μιας εικόνας. Οι οθόνες AMOLED καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια από τα PMOLED επειδή η TFT διάταξη χρειάζεται λιγότερη ενέργεια από ένα εξωτερικό κύκλωμα κάτι που τις καθιστά πιο κατάλληλες για μεγαλύτερες οθόνες. Επίσης οι οθόνες AMOLED παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκριση κάτι που τις καθιστά καταλληλότερες για εφαρμογές Video.

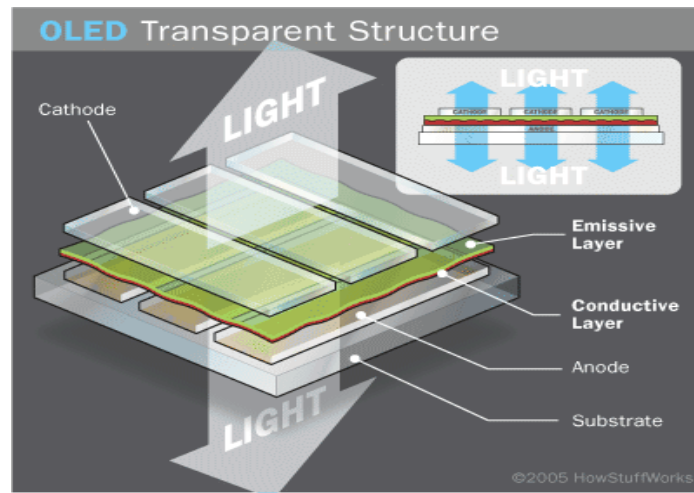


Σχήμα 81 Σχηματική αναπαράσταση AMOLED

Transparent OLED (TOLED)

Τα Transparent OLED βασίζονται στις δυο προηγούμενες τεχνικές που αναφέραμε (Active ή Passive-Matrix) και η διαφορά τους έγκειται στο ότι αποτελούνται μόνο από διαφανή εξαρτήματα. Δηλαδή από διαφανή υπόστρωμα, κάθοδο και άνοδο. Όταν είναι απενεργοποιημένα είναι έως και 85% διαφανή σε σχέση με την διαφάνεια του υποστρώματος τους. Όταν είναι ενεργά αφήνουν το φως να περνάει και από τις δύο πλευρές του OLED. Ένα μεγάλο

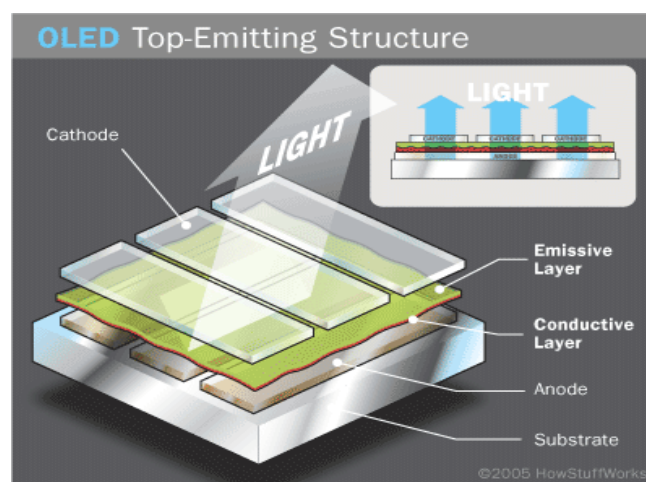
πλεονέκτημα της αρχιτεκτονικής αυτή είναι η αυξημένη αντίθεση(contrast) που παρουσιάζει. Θεωρείται ιδανική για head up displays, έξυπνα παράθυρα και γενικά για εφαρμογές επαυξημένης πραγματικότητας(augmented reality)



Σχήμα 82: Σχηματική αναπαράσταση Transparent OLED

Top-Emitting OLED

Τα Top-Emitting OLED βασίζονται κυρίως στην Active-Matrix τεχνική. Το υπόστρωμα είναι είτε αδιαφάνες είτε ανακλαστικό. Με το να εκπέμπουν το φως από την πάνω επαφή αντί για την κάτω αυξάνει την ποικιλία των υποστρωμάτων που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αφού δεν μας περιορίζει το ποσοστό της διαφάνειας που πρέπει να έχει η επαφή. Επίσης έχουμε μειωμένη κατανάλωση και υψηλότερη ανάλυση.

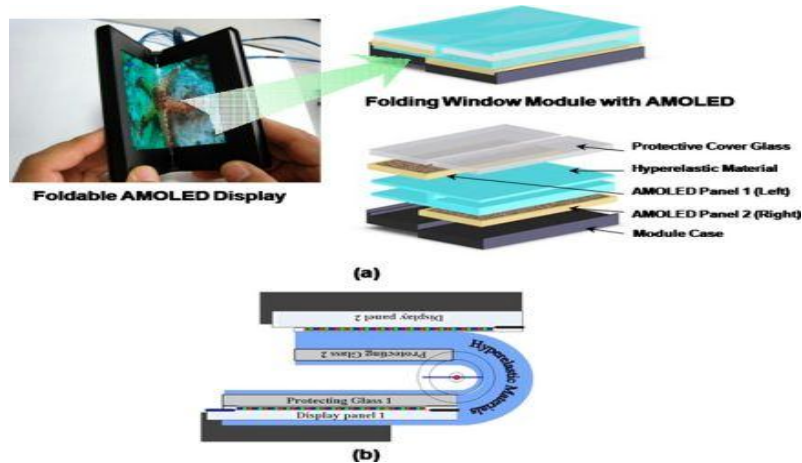


Σχήμα 83 Σχηματική αναπαράσταση Top-Emitting OLED

Foldable OLED

Τα εύκαμπτα OLED έχουν υποστρώματα που είναι κατασκευασμένα από εύκαμπτες μεταλλικές ταινίες ή πολυμερή. Για να μπορέσουν να έχουν τους ίδιους ανακλαστικούς δείκτες(refractive index) και παράλληλα την πολυπόθητη ευκαμψία συνήθως προσθέτεται ένα extra

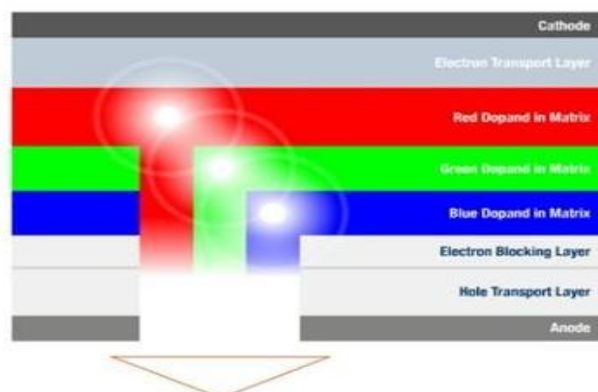
στρώμα υλικού όπως tantalum oxide της τάξεως των 50-100nm. Στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους πέρα από την ευκαμψία είναι ότι είναι πολύ ελαφριά και ανθεκτικά. Αυτό τα καθιστά ιδανικά για χρήση σε φορητές συσκευές. Μακροπρόθεσμα τα εύκαμπτα OLED θα βρουν νέες εφαρμογές πέρα των παραδοσιακών, όπως η ενσωμάτωση τους στον ρουχισμό για δημιουργία έξυπνων ρούχων.



Σχήμα 84: Δομή Εύκαμπτης οθόνης OLED

White OLED

Τα white OLED εκπέμπουν άσπρο φως το οποίο είναι λευκότερο περισσότερο ομοιογενές και πιο ενεργειακά αποδοτικό σε σχέση με άλλες αντίπαλες τεχνολογίες. Τα λευκά OLED έχουν επίσης τις αληθινές ιδιότητες χρωμάτων των λαμπτήρων πυρακτώσεως. Επειδή τα OLED μπορούν να κατασκευάζονται σε μεγάλα φύλλα μπορούν να αντικαταστήσουν τις λάμπες φθορισμού που χρησιμοποιούνται αυτή την στιγμή. Ένα από τα οφέλη από την χρήση τους θα είναι η μείωση του ενεργειακού κόστους των κτιρίων. Τα white oled λόγω της απλούστερης δομής τους μπορούν και έχουν καλύτερες αποδόσεις αλλά και δυνατότητας να παρασκευαστούν σε μεγαλύτερες επιφάνειες.



Σχήμα 85: Βασική δομή λευκού OLED

3.2.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα OLED L&D

Τα OLED έχουν βρει πάρα πολλές εφαρμογές για φωτισμό και απεικόνιση και η τεχνολογία τους αναπτύσσεται ραγδαία. Αν θέλαμε να συνοψίσουμε τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους, είναι τα παρακάτω

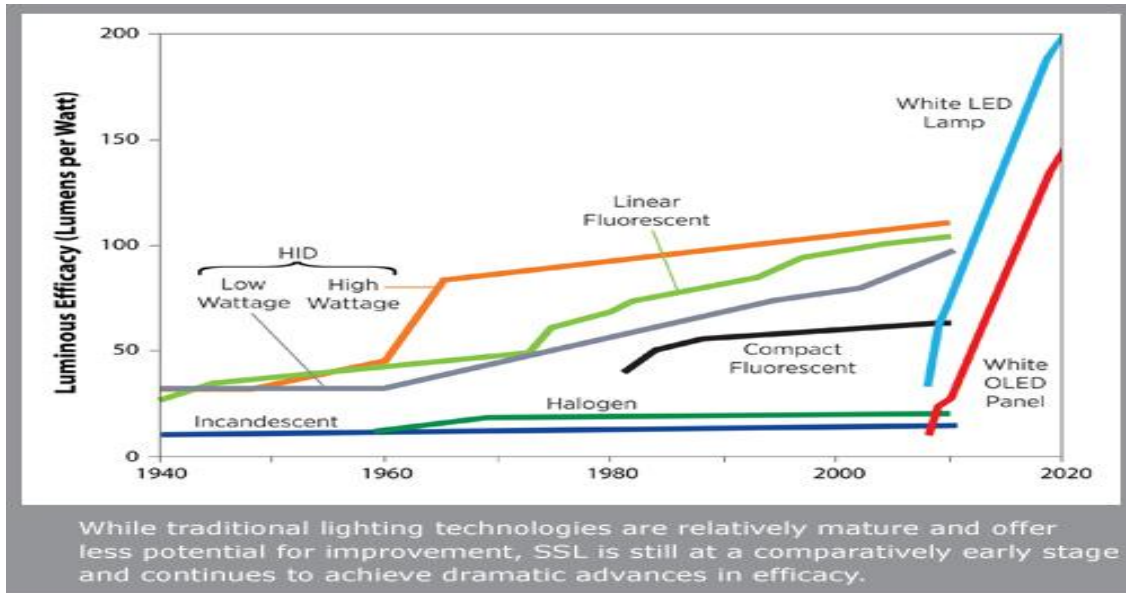
Πλεονεκτήματα

- Έχουν πολύ καλύτερη απόδοση από άλλες τεχνολογίες απεικόνισης καθώς δεν χρειάζονται οπίσθιο φωτισμό για να λειτουργήσουν.
- Έχουν προοπτική για χαμηλό κόστος και εύκολη παραγωγή. Roll to Roll διαδικασίες παραγωγής όπως inkjet και screen printing
- Άφθονη ποικιλία χρωμάτων για αναπαραγωγή
- Τα χρώματα που αναπαράγουν είναι πολύ συγκεκριμένου μήκους κύματος
- Ελαφριά, συμπαγή και λεπτά
- Εύκαμπτα
- Υψηλή φωτεινότητα και υψηλή ανάλυση
- Ευρεία οπτική γωνία
- Υψηλή απόκριση
- Διαφανή
- Πρακτικά άθραυστα όταν χρησιμοποιούν εύκαμπτα υποστρώματα

Μειονεκτήματα

- Χαμηλή απόδοση watt/lumen σε σχέση με ανταγωνισμό
- Τωρινό κόστος υψηλό καθώς οι μέθοδοι παραγωγής δεν έχουν ακόμα τελειοποιηθεί
- Μικρή διάρκεια ζωής
- Χρησιμοποιούν υψηλότερες τάσεις λειτουργίας

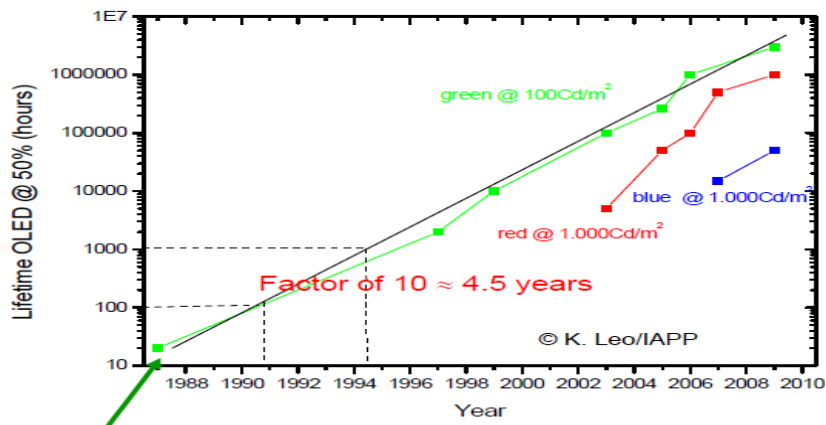
Πρακτικά βλέπουμε ότι όλα τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα OLED έχουν να κάνουν με το η τεχνολογία δεν βρίσκεται ακόμα σε αρκετά ώριμο στάδιο κάτι όμως που αναμένεται να αλλάξει τα επόμενα χρόνια. Τον ραγδαίο ρυθμό εξέλιξης αυτή της τεχνολογίας μπορούμε να το διαπιστώσουμε και από τα παρακάτω γραφήματα.



Σχήμα 86: Επιδόσεις LED χρονολογικά



OLED lifetime: It never stops to grow



Tang & vanSlyke 1987

Σχήμα 87: Επιδόσεις χρόνου ζωής OLED με την πάροδο του χρόνου

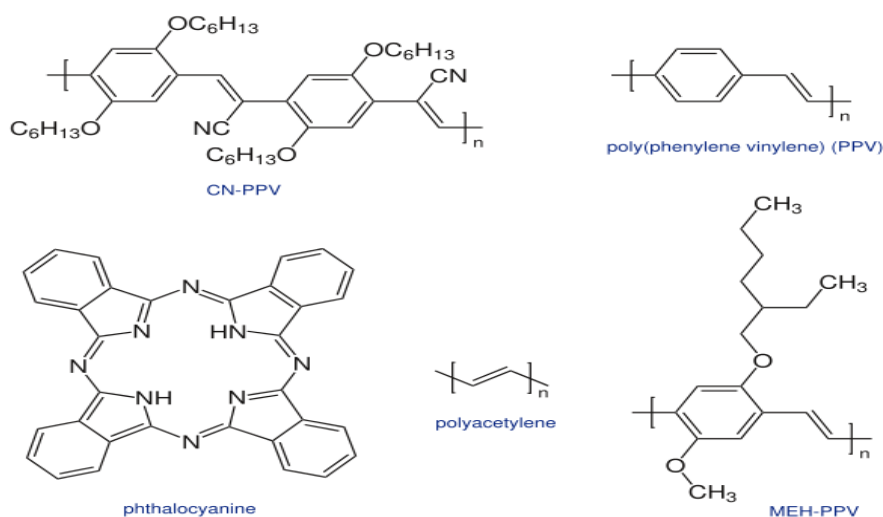
3.3 OPVC

3.3.1 Γενικά OPVC

Τα οργανικά φωτοβολταικά αποτελούν μια υποκατηγορία των φωτοβολταικών η οποία κάνει χρήση ημιαγώγιμων πολυμερών. Χαρακτηρίζονται από υψηλό οπτικό συντελεστή απορρόφησης (optical absorption coefficient) αλλά σε σχέση με τα ανόργανα φωτοβολταικά έχουν χαμηλότερη απόδοση ευστάθεια και αντοχή.

3.3.2 Υλικά OPVC

Μία φωτοβολταική κυψέλη είναι μια εξειδικευμένη ημιαγώγιμη δίοδος η οποία μετατρέπει το ορατό φως σε DC ρεύμα. Μερικές φωτοβολταικές κυψέλες μπορούν επίσης να μετατρέψουν την υπέρυθη και την υπεριώδη ακτινοβολία. Τα οργανικά φωτοβολταικά κάνουν χρήση πολυμερών και ολιγομερών τα οποία έχουν μεγάλα συζυγιακά συστήματα. Τα συζυγιακά συστήματα σχηματίζονται όταν άτομα άνθρακα κάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους με εναλλάξ μονούς και διπλούς δεσμούς. Με άλλα λόγια αυτές οι χημικές αντιδράσεις είναι υδρογονάνθρακες.



Εικόνα 22: Τυπικά οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οργανικών φωτοβολταικών

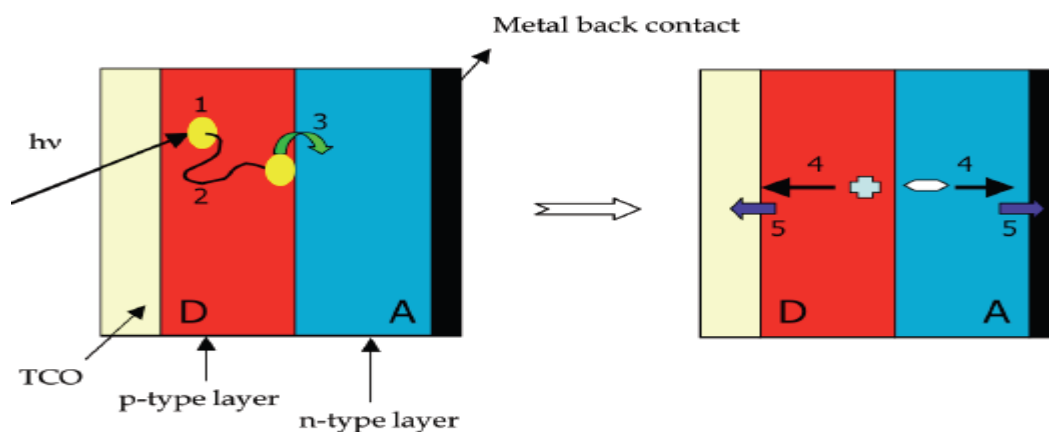
3.3.3 Αρχή Λειτουργίας OPVC

Βασικές διεργασίες στα οργανικά ηλιακά κύτταρα

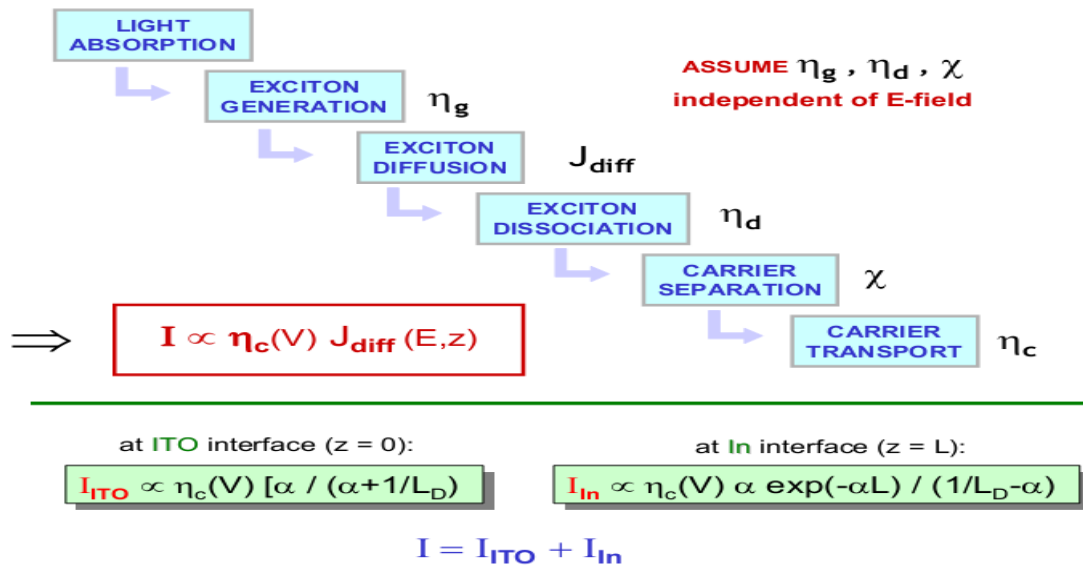
Σε γενικές γραμμές για ένα επιτυχημένο οργανικό φωτοβολταϊκό 5 σημαντικές διεργασίες πρέπει συμβαίνουν για να έχουμε υψηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια.

1. Απορρόφηση του φωτός και παραγωγή εξιτονίων
2. Διάχυση των εξιτονίων σε μια ενεργή διεπαφή
3. Διαχωρισμό φορτίου
4. Μεταφορά φορτίου
5. Συλλογή φορτίου

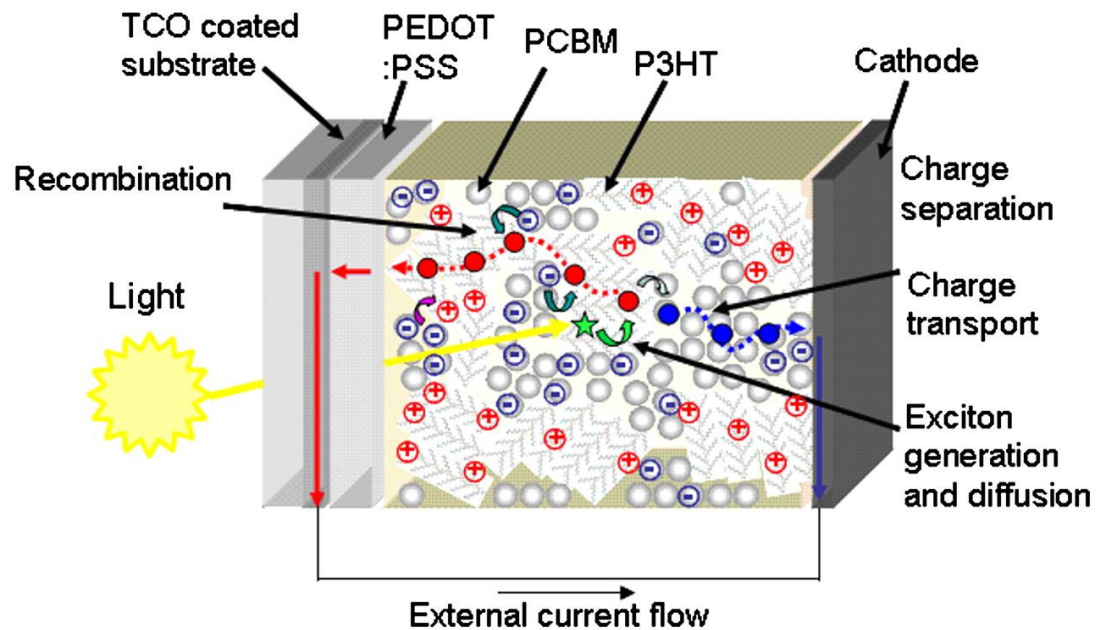
Για να δημιουργήσουμε ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο τα φωτοενεργά υλικά ενώνονται μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων εκ των οποίων το ένα είναι διαφανές, έτσι ώστε να μπορούμε να συλλέγουμε τα φορτία που παράγονται. Μετά την διαδικασία διαχωρισμού του φορτίου οι φορείς φορτίου πρέπει να μεταφερθούν στα ηλεκτρόδια χωρίς ανασυνδυασμό (recombination). Τέλος είναι σημαντικό τα φορτία να μπορούν να εισέλθουν στο εξωτερικό κύκλωμα των ηλεκτροδίων χωρίς προβλήματα στις διεπαφές.



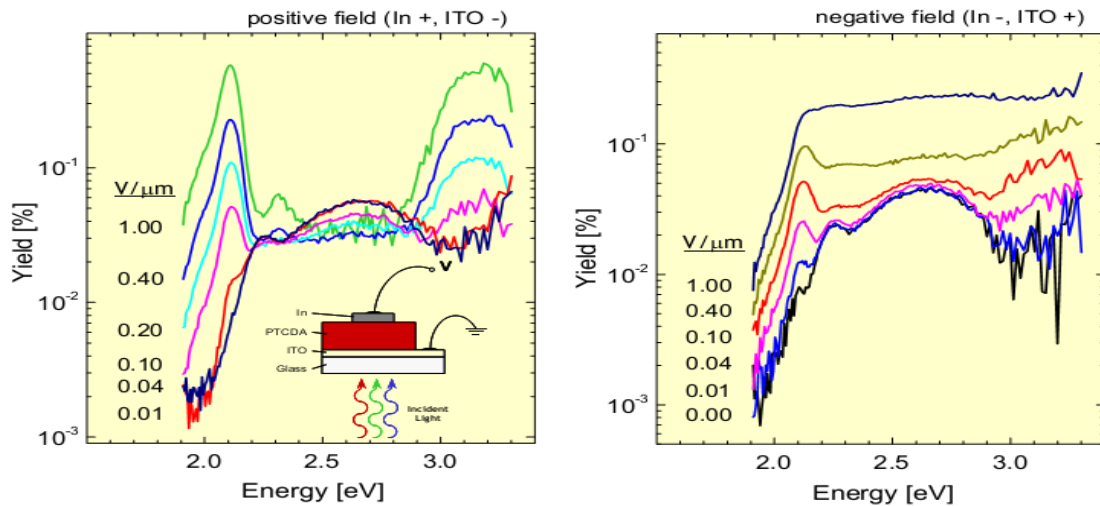
Σχήμα 88: Σχηματική αναπαράσταση της βασικής αρχής λειτουργίας ενός OPVC. Ο φωτισμός ενός δότη (κόκκινο χρώμα) μέσα από ένα διαφανές ηλεκτρόδιο (ITO) έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία εξιτονίων. Στην συνέχεια το εξιτόνιο μεταφέρεται μέσω διάχυσης στην διεπαφή μεταξύ δότη-αποδέκτη (μπλε χρώμα). Έτσι ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στο υλικό του αποδέκτη (A⁻), και αφήνει πίσω του μια οπή στο υλικό του δότη (D⁺). Έπειτα οι φωτοπαραγόμενοι φορείς φορτίου μεταφέρονται και συλλέγονται από τα αντίθετα ηλεκτρόδια. Μια παρόμοια διαδικασία μπορεί να προκύψει όταν ο αποδέκτης φωτοδιεγείρεται αντί για τον δότη



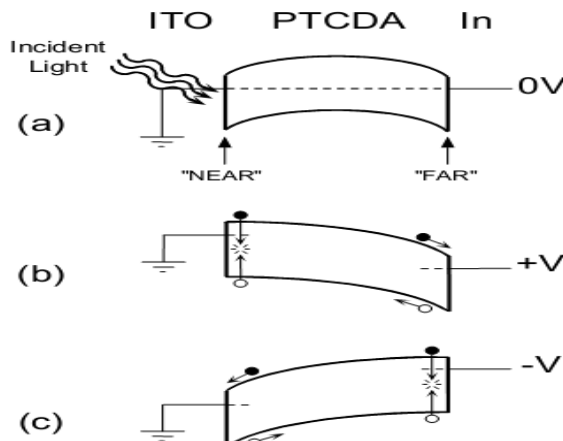
Σχήμα 89: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων σταδίων μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ρεύμα(κίνηση φορέων)



Σχήμα 90: Γραφική αναπαράσταση για το πως ακριβώς λειτουργεί ένα OPVC



Σχήμα 91: Διαφορετική απόκριση για θετικό ή αρνητικό δυναμικό.

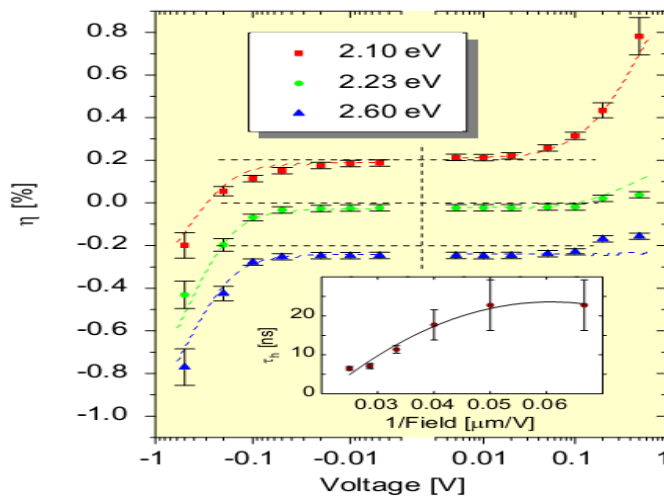


PTCDA is assumed to be a depleted hole-transporting organic semiconductor

PTCDA carrier density is $n = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

→ band bending of 0.1 V at each interface would be sufficient to completely deplete 500 nm thick sample

Σχήμα 92: Ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο οργανικό φιλμ



$$\eta \propto J_{\text{diff}} \eta_c = J_{\text{diff}} \exp(-t/\tau_{\text{rec}}) = J_{\text{diff}} \exp(-L^2/V\mu\tau_{\text{rec}})$$

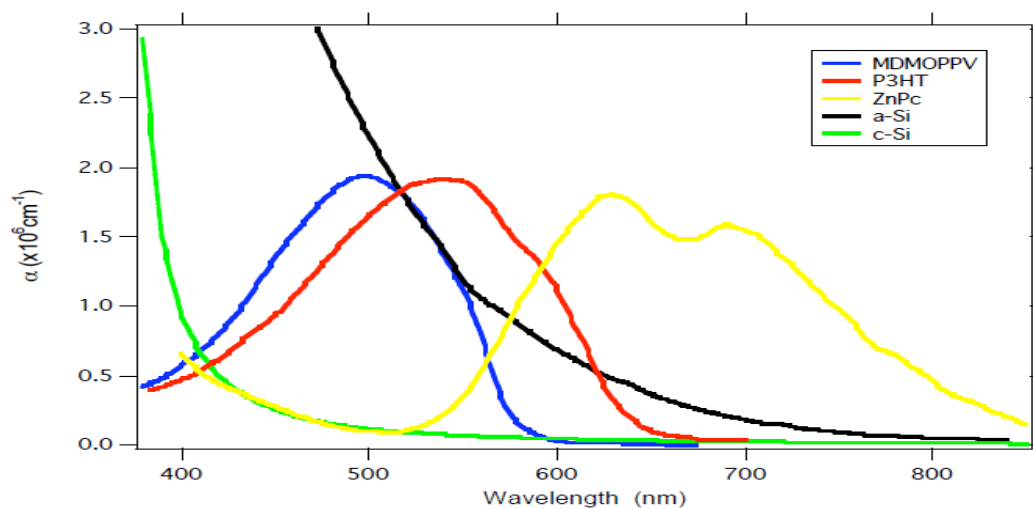
one parameter fit !

from the FIT to PHOTOCURRENT RESPONSE
 $\mu\tau_{\text{rec}} = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$
 from the TOF measurements
 $\mu = 0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Σχήμα 93: Η εξάρτηση της απόκρισης του φωτορεύματος από το ηλεκτρικό πεδίο

3.3.3.1 Απορρόφηση του φωτός

Για μια αποτελεσματική συλλογή φωτονίων το φάσμα απορρόφησης του φωτοενεργού οργανικού υλικού πρέπει να ταιριάζει με το ηλιακό φάσμα εκπομπής και το στρώμα πρέπει να είναι επαρκώς παχύ ώστε να μπορεί να απορροφά το περισσότερο μέρος του προσπίπτοντος φωτός. Γενικά ο οπτικός συντελεστής απορρόφησης των οργανικών υλικών (α) είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτή των κρυσταλλικών ή των πολυκρυσταλλικών υλικών. Για παράδειγμα στα συζυγή πολυμερή MDMO-PPV και P3HT και για την μοριακή βαφή, Zinc phthalocyanine (ZnPc) ο συντελεστής (α) ξεπερνάει τα $1 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ στο μεγαλύτερο μέρος τους ορατού φάσματος. Αυτό σημαίνει ότι 100nm οργανικού στρώματος είναι αρκετά να μειώσουν την ένταση του φωτός κατά 1/e φορές σε σχέση με την αρχική της τιμή. Σαν σύγκριση για να πετύχουν την ίδια μείωση από κάποιο κρυσταλλικό υλικό θα πρέπει αυτό να είναι 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο. Ο συντελεστής απορρόφησης όπως μπορούμε να δούμε και από το παρακάτω σχήμα του MDMO-PPV και του P3HT στερείται απορρόφησης στον κόκκινο και το NIR μέρος του φάσματος. Ένα φωτοβολταϊκό βασισμένο σε απορρόφηση μιας ακτινοβολίας φωτός έχει ενεργειακό χάσμα της τάξεως των 1.1eV. Αν μειώσουμε το ενεργειακό χάσμα του οργανικού υλικού είναι πιθανόν να μαζέψουμε περισσότερο φως και έτσι αναμένουμε μια αύξηση του ρεύματος φωτονίων. Για αυτό το λόγο πολύ έρευνα στα οργανικά υλικά αφιερώνεται πάνω στην μείωση του ενεργειακού χάσματος στο οπτικό φάσμα του φωτός(NIR) . Παρόλο που η αύξηση του πάχους του υλικού είναι συνήθως συμφέρουσα για να μπορούμε να επιτύχουμε μεγαλύτερη απορρόφηση του φωτός ή μεταφορά των φορτίων μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά.



Σχήμα 94: Συντελεστές απορρόφησης διαφόρων υλικών

3.3.3.2 Μεταφορά εξιτονίων

Όταν ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ημιαγωγίμο υλικό αποκτά τη δυνατότητα να κινείται ελεύθερα, και άρα να μεταφέρει ρεύμα, αφήνει μία κενή θέση στον κρύσταλλο, τη λεγόμενη οπή. Το σύστημα ηλεκτρονίου-οπής ονομάζεται εξιτόνιο. Το μέγεθος της ενεργείας ενός φωτονίου που απαιτείται για τη δημιουργία ενός εξιτονίου αποκαλείται ενεργειακό χάσμα. Για την υλοποίηση μια αποδοτικής ηλιακής κυψέλης όλα τα εξιτόνια που δημιουργούνται λόγω της απορρόφησης του φωτός πρέπει να οδηγούν στην δημιουργία ελεύθερων φορέων φορτίου. Παρόλα αυτά η μεταφορά εξιτονίων είναι σε ανταγωνισμό με άλλες διαδικασίες π.χ η φωτεινότητα. Η εκθετική διάρκεια ζωής ενός εξιτονίου καθορίζεται από την αντίστροφη τιμή όλων των ακτινοβολούντων και μη ακτινοβολούντων διασπάσεων. Για ένα αποδοτικό ηλιακό πάνελ όλα τα εξιτόνια πρέπει να φτάσουν την φωτοενεργή διεπαφή μέσα σε τ_{EXC} . Η μεταφορά των εξιτονίων προκύπτει μέσω διάχυσης και η απόσταση που ένα εξιτόνιο μπορεί να διανύσει L_{EXC} δίνεται από την σχέση:

$$L_{EXC} = \sqrt{D_{exc} \tau_{EXC}}$$

Στην οποία:

A) D_{EXC} είναι ο συντελεστής διάχυσης των εξιτονίων

B) τ_{EXC} είναι η εκθετική διάρκεια ζωής ενός εξιτονίου

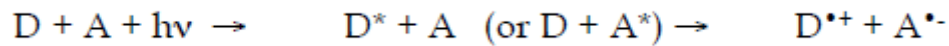
Από την στιγμή που για τα μοριακά υλικά ο τ_{EXC} είναι γενικά μόλις μερικά nanosecond ο L_{EXC} περιορίζεται στα 10nm. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι μόνο τα εξιτόνια που δημιουργούνται μέσα σε μία απόσταση L_{EXC} από το περιβάλλον θα συμβάλλουν στον διαχωρισμό του φορτίου. Για να αποφύγουμε αυτό το πρόβλημα η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αύξηση του συντελεστή διάχυσης των εξιτονίων ή στο να γίνει η επιφάνεια της διεπαφής τόσο μεγάλη έτσι ώστε κάθε παραγόμενο εξιτόνιο είναι πάντα κοντά στην διεπαφή. Κάθε μια από αυτές τις προσεγγίσεις έχει οδηγήσει σε τελειώς διαφορετικές σχεδιάσεις ηλιακών κυψελών.

3.3.3.3 Διαχωρισμός φορτίου

Η δημιουργία φορτίων είναι ένα από τα πιο σημαντικά βήματα για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Στα περισσότερα οργανικά ηλιακά κύτταρα τα φορτία δημιουργούνται μέσω φωτοεπαγωγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Σε αυτή την διαδικασία ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από ένα υλικό που είναι δότης ηλεκτρονίου electron donor(D) σε ένα υλικό που είναι δέκτης ηλεκτρονίων(A) με την βοήθεια της επιπρόσθετης ενέργειας από ένα απορροφημένο φωτόνιο με ενέργεια $h \cdot \nu$. Ένα δότης ηλεκτρονίων χαρακτηρίζεται από ένα μοριακό υλικό με μικρή ηλεκτρονική συγγενιότητα. Αντιστρόφως ένας δέκτης ηλεκτρονίων είναι ένα υλικό

με μεγάλη ηλεκτρονιακή συγγενιότητα. Η διαφορά μεταξύ των δυο επιπέδων ηλεκτρονιακής συγγενιότητας είναι η κινητήρια δύναμη που απαιτείται για την αποσύνδεση του εξιτονίου.

Στην διαδικασία φωτοεπαγωγής του ηλεκτρονίου ένα εξιτώνιο στην D/A διεπαφή διασπάται μέσω δημιουργίας της φορτίο διασπώμενης κατάστασης που αποτελείται από το ριζικό κατιόν του δότη ($D^{\bullet+}$) και του ριζικού ανιόντος του δέκτη ($A^{\bullet-}$).



Για μια αποδοτική παραγωγή φορτίου είναι ουσιώδες ότι η charge-separated κατάσταση είναι ή πιο θερμοδυναμικά και κινητικά ευνοούμενη οδός για το εξιτόνιο. Ως εκ τούτου είναι σημαντικό ότι η ενέργεια του αναρροφούμενο φωτονίου χρησιμοποιείται για δημιουργία της charge-separated κατάστασης και δεν χάνετε μέσω ανταγωνιστικών διαδικασιών όπως η fluorescence ή μη ακτινοβολούμενων διασπάσεων.

Επιπρόσθετα η charge-separated κατάσταση θα πρέπει να σταθεροποιείται έτσι ώστε τα φωτοπαραγόμενα φορτία να μπορούν να μεταναστεύσουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Ως εκ τούτου η επιστροφή ηλεκτρονίων ή η ανασύσταση θα πρέπει να επιβραδύνεται όσο το δυνατόν περισσότερο.

Σε μία homojunction ένωση μεταξύ ενός p-type και ενός n-type ημιαγωγού πυριτίου κάτω από φωτισμό τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον p-type στον n-type ημιαγωγό.

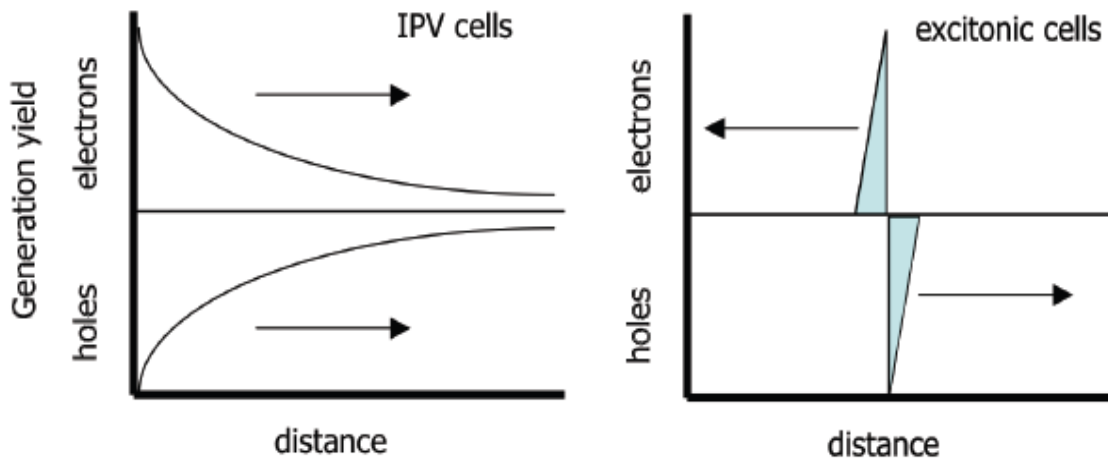
Σε μία heterojunction βασιζόμενη σε ένα στρώμα δότη ηλεκτρονίων D και σε ένα στρώμα αποδοχής ηλεκτρονίων A κάτω από φωτισμό τα ηλεκτρόνια ρέουν από το D στο A. Έτσι το στρώμα D μπορεί να ονομασθεί όπως και το p-type layer και το a-type layer όπως και το n-type layer σε αναλογία με την ένωση pn στο πυρίτιο. Έτσι τα μοριακά υλικά με χαμηλό δυναμικό ιοντισμού είναι συνήθως p-type και υλικά με υψηλή ηλεκτρονιακή συγγενικότητα n-type.

3.3.3.4 Μεταφορά Φορτίου

Οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου που παίρνουν μέρος στα IPV cells και στα OPV cells για να οδηγήσουν τους φορείς φορτίου προς τα ηλεκτρόδια είναι και πάλι πολύ διαφορετικοί.

Η απορρόφηση του φωτός στις κυψέλες IPV οδηγεί κατευθείαν στην παραγωγή όπως και ηλεκτρονίων στο ίδιο υλικό.

Από την στιγμή που δύο φορείς φορτίου έχουν την ίδια χωρική κατανομή η μεταβολή της συγκέντρωσης που είναι η κινητήρια δύναμη για την μεταφορά μέσω διάχυσης είναι πανομοιότυπη όπως βλέπουμε και στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 95: Σχηματικό διάγραμμα που μας δείχνει την διαφορά στις κατανομές των φορέων φορτίου λόγω των διαφορετικών μηχανισμών γένεσης φορτίων που συναντάμε στα IPV(αριστερά) και στα OPVC(δεξιά).

Έτσι και οι δύο φορείς φορτίου οδηγούνται προς την ίδια κατεύθυνση. Από την στιγμή που αυτή είναι μικρή δύναμη στα IPV κύτταρα το ηλεκτρικό δυναμικό που είναι παρόν στην διεπαφή μίας ένωσης p-n είναι ικανή να ξεχωρίσει τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια από τις οπές αποδοτικά. Σε αντίθεση με τα IPV κύτταρα στα οργανικά ηλιακά κύτταρα μετά την μεταφορά του φορτίου τα ηλεκτρόνια και οι οπές βρίσκονται πολύ κοντά. Έτσι υπάρχει μια μεγάλη κλίση που οδηγεί τους φορείς φορτίου μακριά από την διεπαφή διαχωρισμού των εξιτονίων. Αν και τα IPV κύτταρα του ηλεκτρικού πεδίου είναι η κινητήρια δύναμη για την μεταφορά φορτίου δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο σε πιο βαθμό το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο συνεισφέρει στην μεταφορά του φορτίου στις οργανικές ηλιακές κυψέλες. Αυτό οφείλετε στις διαφορές τις κινητικότητας στα μοριακά υλικά και στους ανόργανους ημιαγωγούς.

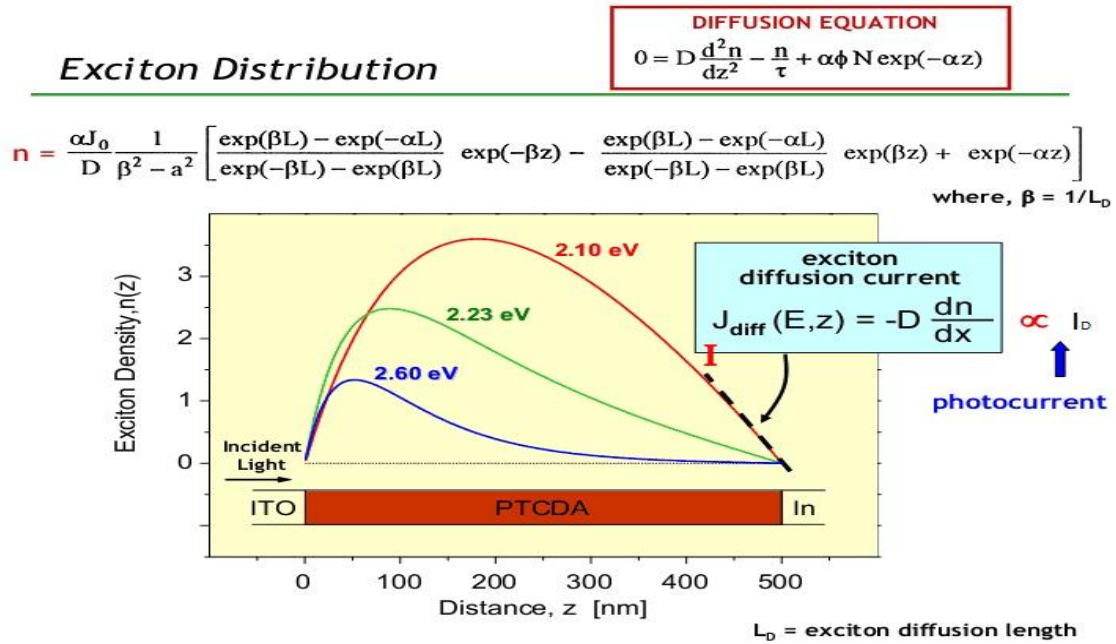
Η ταχύτητα που οι φορείς φορτίου αποκτούν κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου(ξ) δίνεται από την σχέση:

$$V_{di} = \mu_i \xi$$

Στην οποία μ_i είναι η ευκινησία.

Η ευκινησία στα μοριακά υλικά είναι σχετικά μικρή (<0.1 cm²/Vs) σε σύγκριση με τους ανόργανους ημιαγωγούς (100-10000 cm²/Vs). Επιπρόσθετα δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο εάν και πώς ένα ηλεκτροστατικό δυναμικό σε ένα οργανικό Bilayer δημιουργείται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μοριακά υλικά περιέχουν μόνο χαμηλές πυκνότητες ευκίνητων φορέων φορτίου. Βλέποντας τα

παραπάνω ο ρυθμός των κινήσεων για τους διάφορους φορείς φορτίου είναι σημαντική παράμετρος για το οργανικά ηλιακά κύτταρα. Οι διεργασίες ανασύστασης πρέπει να αρκετά αργές έτσι ώστε να επιτρέψουν στους φορείς φορτίου να φτάσουν τα ηλεκτρόδια.

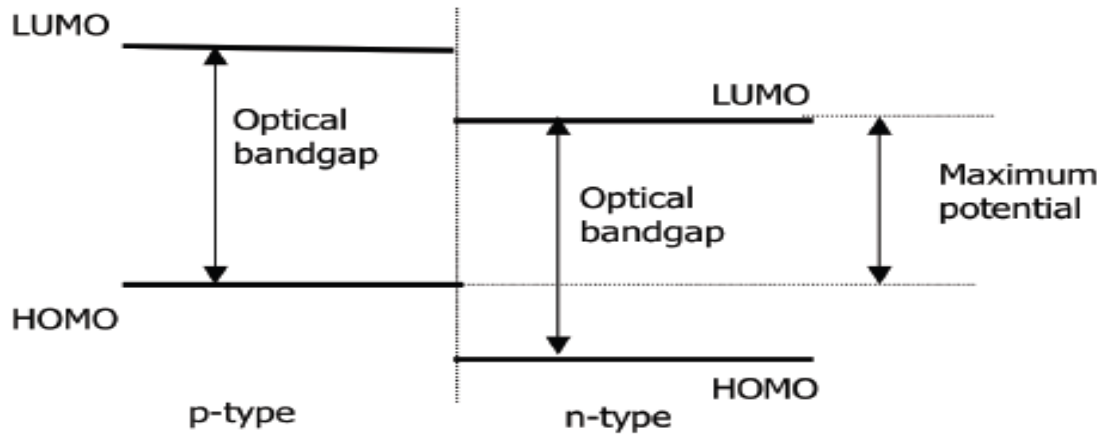


Σχήμα 96: Η κατανομή των εξιτονίων και οι ανάλογες εξισώσεις. Όπου «n» είναι η πυκνότητα των εξιτονίων, «α» είναι ο συντελεστής απορρόφησης, J_0 είναι η αρχική πυκνότητα ρεύματος

3.3.3.5 Συλλογή φορτίου

Η συλλογή των φορέων φορτίου από τα ηλεκτρόδια επιτυγχάνεται συχνά από ένα διαφανές αγώγιμο οξειδίο (TCO) όπως είναι το ITO ή το SnO₂:F από την μία μεριά και μία μεταλλική επαφή από την άλλη. Θα πρέπει να υπάρξει φροντίδα έτσι ώστε μια ωμική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων και των μοριακών στρωμάτων να δημιουργηθεί. Στην πράξη ειδικά στρώματα επαφής έχουν αναπτυχθεί για να επιτευχθούν καλύτερες δυνατότητες από τα ηλιακά κύτταρα. Παραδείγματα τέτοιων στρωμάτων είναι ένα στρώμα PEDOT:PSS το οποίο είναι ένα φορτισμένο αγώγιμο πολυμερές στην πλευρά του TCO και LiF στρώματα από την μεριά της μεταλλικής επαφής. Ο ακριβής λόγος γιατί αυτά τα στρώματα βελτιώνουν τα ηλιακά κύτταρα παραμένει ακόμα άγνωστος. Για τα IPV κύτταρα η V_{oc} περιορίζεται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό της επαφής. Για τις οργανικές ηλιακές κυψέλες έχουν μετρηθεί λογικές τάσεις ανοιχτού κυκλώματος για μονού στρώματος φωτοενεργά μοριακά υλικά και πανομοιότυπα ηλεκτρόδια. Από αυτή την παρατήρηση είναι προφανές ότι η V_{oc} καθορίζεται από άλλους παράγοντες. Για μία οργανική κυψέλη βασισμένη σε 2 μοριακά υλικά η οπτική διέγερση οδηγεί στον

σχηματισμό ενός εξιτονίου σε ένα από τα στρώματα. Για την διαδικασία διαχωρισμού του φορτίου ένα μέρος της αρχικής ενέργειας του φωτονίου χάνεται αποφέροντας όμως ένα ηλεκτρόνιο στο n-type υλικό και ένα θετικό φορέα φορτίου στο p-type υλικό. Για την περίπτωση που δεν υπάρχει πτώση δυναμικού στα ηλεκτρόδια η μέγιστη παρατηρούμενη τάση μπορεί να επιτευχθεί όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

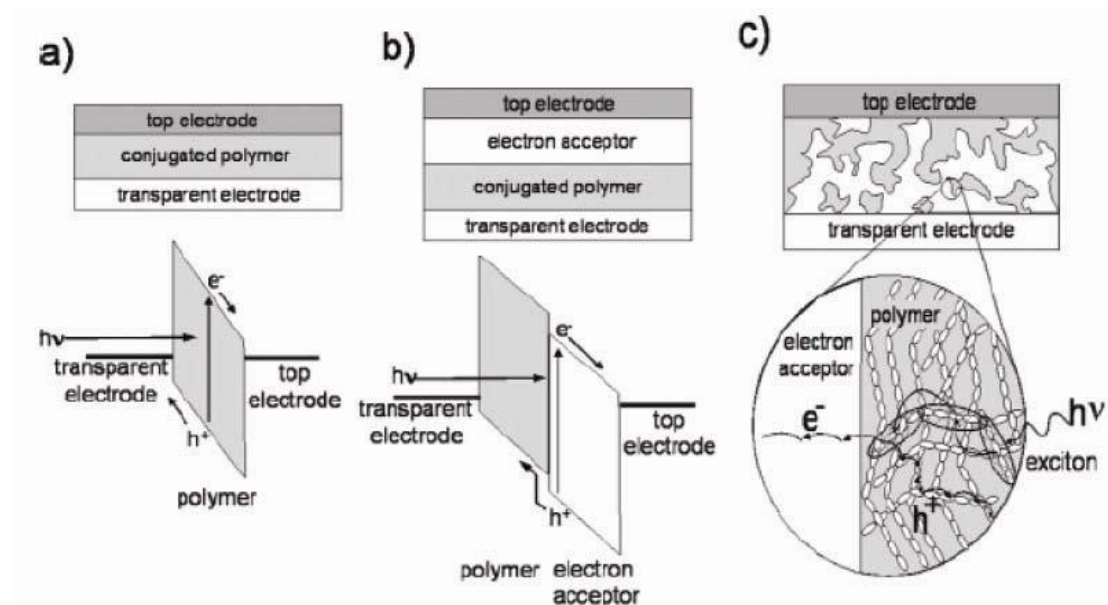


Σχήμα 97: Μέγιστα ενεργειακά επίπεδα που μπορεί να δημιουργήσει ένα εξιτόνιο.

3.3.4 Αρχιτεκτονική OPVC

Υπάρχουν τρεις βασικές αρχιτεκτονικές για την παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών

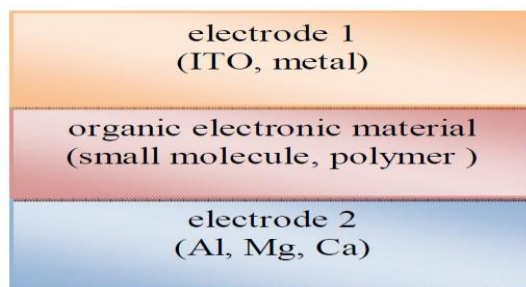
- Single Layer OPV cells
- Bilayer OPV cells
- Bulk Heterojunction OPV cells



Σχήμα 98: Βασικές αρχιτεκτονικές OPV cells

3.3.4.1 Κυψέλες Μονής στρώσης(Single Layer)

Οι κυψέλες μονής στρώσεως αποτελούν τις πιο απλές κυψέλες μεταξύ πολλών άλλων σχεδιάσεων. Κατασκευάζονται στοιβάζοντας ένα στρώμα οργανικού ημιαγωγού μεταξύ δύο αγωγών(ηλεκτροδίων). Συνήθως ο ένας αγωγός είναι ITO(Indium Tin Oxide) με μεγάλη συνάρτηση έργου (work function: η ελάχιστη ενέργεια για να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια του μετάλλου) και ένα αγωγό με μικρή συνάρτηση έργου π.χ Al, Mg, Ca.



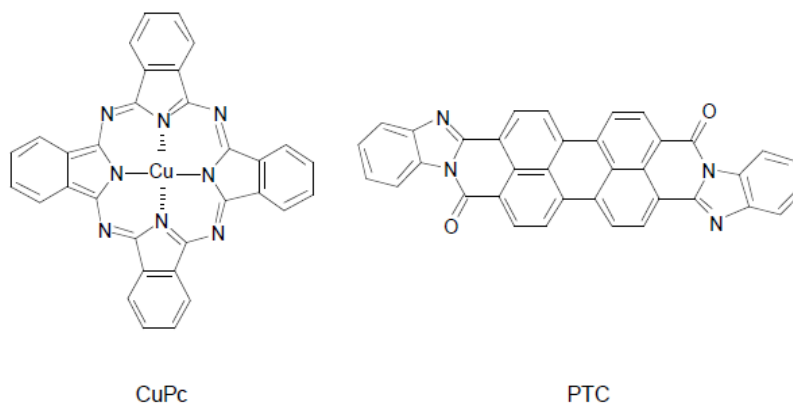
Σχήμα 99: Τυπικό διάγραμμα single layer OPV cell

Η διαφορά της συνάρτησης έργου μεταξύ των δύο αγωγών δημιουργεί μια διαφορά τάσεως πάνω στο οργανικό στρώμα. Όταν το οργανικό στρώμα απορροφά φώς τότε τα ηλεκτρόνια θα διεγερθούν στο χαμηλότερο κατειλημμένο τροχιακό(LUMO) και παράλληλα θα αφήσουν οπές στο υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό (HOMO) κάτι που οδηγεί στην δημιουργία εξιτονίων. Η διαφορά δυναμικού που προκαλείται βοηθά στον διαχωρισμό των ζευγαριών εξιτονίων , τραβώντας ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο(ένας ηλεκτρικός αγωγός που έχει επαφή με ένα μη-μεταλλικό μέρος του κυκλώματος) και οπές στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Παρόλα αυτά η χρησιμοποίηση ηλεκτρικών πεδίων δεν είναι η καλύτερη λύση για την διάσπαση των εξιτονίων. Στην πράξη τα OPVC μονής στρώσεως παρουσιάζουν προβλήματα καθώς έχουν μικρές αποδόσεις. Το σημαντικότερο πρόβλημα είναι ότι το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των δύο αγωγίμων ηλεκτροδίων σπάνια επαρκεί για την διάλυση των φωτο-δημιουργούμενων εξιτονίων. Τις περισσότερες φορές τα ηλεκτρόνια προλαβαίνουν και ανασυντάσσονται με τις οπές πριν προλάβουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια. Για την επίλυση αυτού του σοβαρού προβλήματος δημιουργήθηκαν τα OPVE πολλαπλών στρωμάτων.

3.3.4.2 Κυψέλες διπλής στρώσης(Bilayer layer)

Οι πρώτες προσπάθειες για δημιουργία πλήρως οργανικών ηλιακών κυψελών έγιναν με την συγχώνευση ενός ίδιου τύπου οργανικού υλικού μεταξύ δύο ίδιων ηλεκτροδίων. Όπως αναφέραμε και πριν σε αυτές τις κυψέλες οι ιδιότητες των ηλεκτροδίων εξαρτώνται σημαντικά από την φύση των ηλεκτροδίων .Το 1986 μια σημαντική

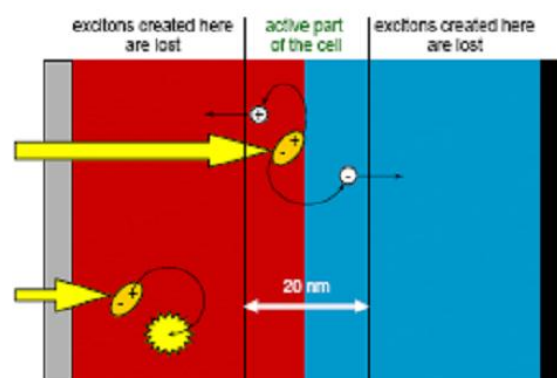
ανακάλυψη πραγματοποιήθηκε από τον Τανγκ, ο οποίος εισήγαγε μια δομή διπλού στρώματος ενός P τύπου και N τύπου οργανικού ημιαγωγού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Δημιούργησε μια συσκευή η οποία ήταν 70mm σε πάχος διπλής στρώσεως χρησιμοποιώντας copper-terylene σαν δότη ηλεκτρονίων και terylene tetracarboxylic παράγωγο σαν δέκτη ηλεκτρονίων. Το φωτο-ενεργό υλικό τοποθετήθηκε μεταξύ δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων. Το ένα ήταν με βάση το ITO (Indium Tin Oxide-ITO) για την συλλογή των θετικών φορτίων και το άλλο με βάση τον άργυρο (Ag) για να συλλέγει τα αρνητικά φορτία. Η απόδοση μετατροπής της τάξεως του 1% επιτεύχθηκε κάτω από συνθήκες φωτισμού AM2 (691 W/m²)



Εικόνα 23:Μοριακή δομή copper phthalocyanine(Cup) και perylene diimide derivative

Στην διαμόρφωση διπλού στρώματος τα φωτο-παραγόμενα εξιτόνια στο φωτο-ενεργό υλικό πρέπει να φτάσουν την p-n διεπαφή όπου η μεταφορά του φορτίου μπορεί να προκύψει πριν η ενέργεια διέγερσης του εξιτόνιου χαθεί μέσα από ενδογενείς ακτινοβολούντες και μη-ακτινοβολούντες διασπάσεις. Επειδή το μήκος της διάχυσης του εξιτόνιου στο οργανικό υλικό είναι σε γενικές γραμμές περιορισμένο στα 5-10nm μόνο η απορρόφηση του φωτός μέσα σε μία πολύ λεπτή περιοχή συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

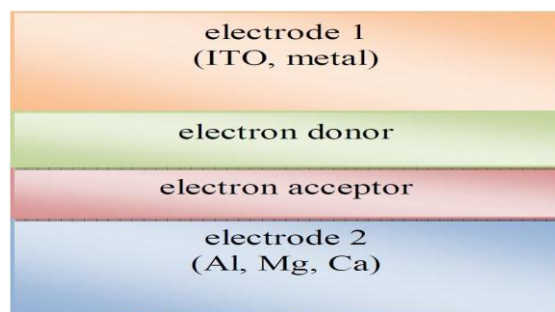
Double Heterojunction OPV



Σχήμα 100: Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε μια τυπική συνδεσμολογία διεπαφής. Το πρόβλημα έγκειται στο ότι μόνο όσο εξιτόνια δημιουργούνται σε μικρή απόσταση από την διεπαφή μας είναι χρήσιμο.

Αυτό περιορίζει τις επιδόσεις των συσκευών διπλής στρώσεως επειδή τόσο λεπτές συσκευές δεν μπορούν να απορροφήσουν όλο το προσπίπτον φως.

Μια στρατηγική για να βελτιώσουμε την απόδοση των διπλής στρώσεως κυψελών σχετίζεται με την δομική οργάνωση του οργανικού υλικού έτσι ώστε να επιτύχουμε επέκταση του μήκους της διάχυσης του εξιτόνιου και έτσι να δημιουργήσουμε μια πιο παχύ φωτοενεργή διεπιφανειακή περιοχή.

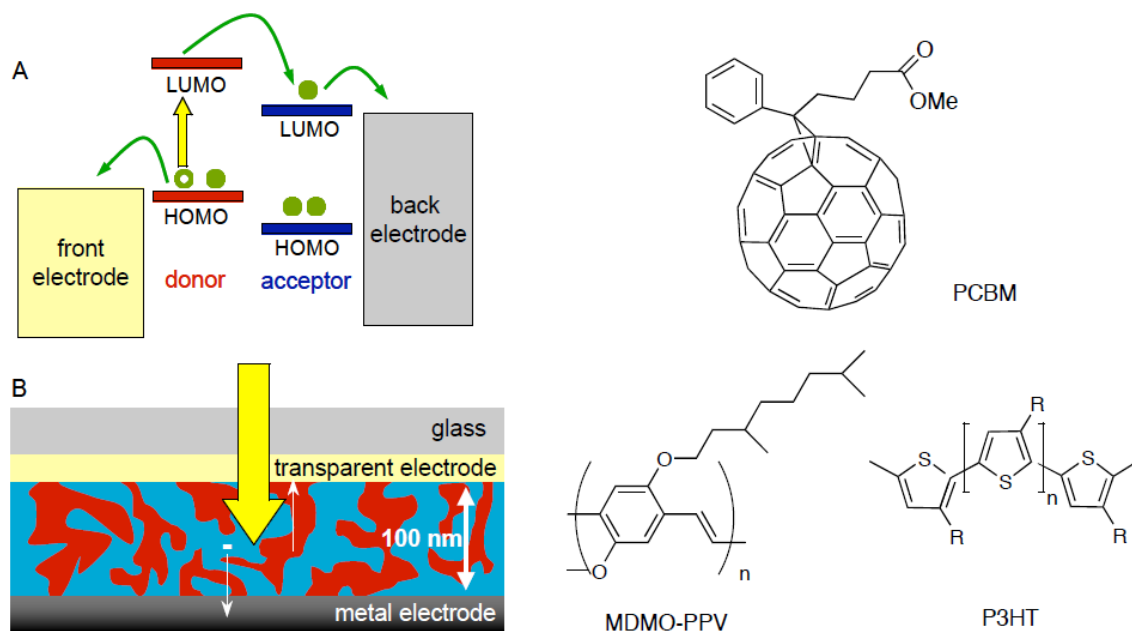


Εικόνα 24: Τυπική δομή κυψελών πολλαπλής δομής

3.3.4.3 Bulk heterojunction Cells

Η Επίλυση του προβλήματος των κυψελών διπλής στρώσεως έρχεται να επιλυθεί με τα bulk heterojunctions cells. Όταν συνδυάζουμε υλικά που είναι δότες ηλεκτρονίων και υλικά που είναι δέκτες ηλεκτρονίων στο ενεργό στρώμα μια ηλιακής κυψέλης πρέπει να υπάρχει μέριμνα ώστε τα εξιτόνια που δημιουργούνται σε οποιοδήποτε από τα δύο υλικά να μπορούν να διαχυθούν στην διεπαφή και να υποστούν διαχωρισμό φορτίου. Λόγω της μικρής τους ζωής και της μικρής τους ευκινησίας το μήκος της διάχυσης των εξιτόνιων στους οργανικούς ημιαγωγούς περιορίζεται σε περίπου μόλις 10nm. Αυτό επιβάλλει μια πολύ σημαντική συνθήκη για αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου. Οποιοδήποτε στο ενεργό υλικό η απόσταση μέχρι την διεπαφή δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το μήκος της διάχυσης των εξιτόνιων. Παρόλο τους μεγάλους συντελεστές απορρόφησης όταν ξεπερνάμε τα 10^5cm^{-1} ένα διπλό στρώμα 20nm ενός δότη και ενός δέκτη δεν θα είναι οπτικά πυκνό αφήνοντας έτσι τα περισσότερα φωτόνια να περάσουν ελεύθερα. Η λύση σε αυτό το δίλημμα είναι σχετικά απλή. Αν αναμίξουμε υλικά τύπου p και n μαζί θα δημιουργηθούν ενώσεις κατά μήκος του υλικού που θα διασφαλίσουν ότι κάθε φωτο-παραγόμενο εξιτόνιο θα οδηγήσει σε μεταφορά φορτίου ανεξάρτητα από το πάχος του στρώματος. Μίγματα βασισμένα σε φουλλερένια (fullerenes) με την ονομασία PCBM και DMOM-PPV ήταν από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησαν bulk-heterojunction. Παρόλο το ελκυστικό αυτής της λύσης αυτή πάλι θέτει μια νέα πρόκληση. Επειδή οι οπές μεταφέρονται από τους p-type ημιαγωγούς και τα ηλεκτρόνια από τους n-type ημιαγωγούς αυτά τα υλικά θα πρέπει κατά προτίμηση να

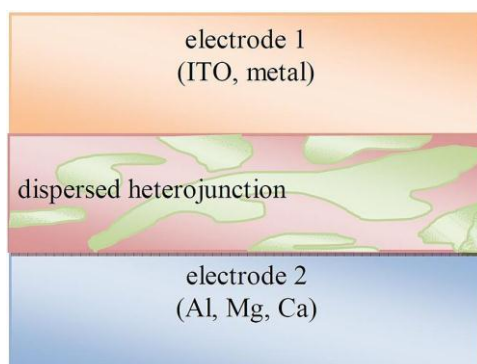
αναμιγνύονται σε ένα bicontinuous interpenetrating network. Η τεχνική ετεροεπαφής (bulk heterojunction) είναι αυτή την στιγμή η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη για τα οργανικά ηλιακά κύτταρα. Το όνομα bulk-heterojunction solar cells έχει δοθεί επειδή η διεπαφή μεταξύ δύο διαφορετικών συστατικών (heterojunction) γίνεται κατά μήκος όλου του υποστρώματος σε σχέση με την κλασική (bi-layer) επαφή. Ο έλεγχος της μορφολογίας δεν απαιτείται μόνο για μια μεγάλη επιφάνεια παραγωγής φορτίων και την καταστολή της απώλειας εξιόντων αλλά και για να διασφαλίσουμε τα μονοπάτια για τα ηλεκτρόνια και τις οπές στα ηλεκτρόδια συλλέκτες.



Σχήμα 101: (Αριστερά) Τεχνική Bulk-Heterojunction. Μετά την απορρόφηση του φωτός από το πολυμερές, προκύπτει ταχεία μεταφορά φορτίου λόγω της μίξης των υλικών δότη/αποδέκτη. Μετά τα φωτο-παραγόμενα φορτία μεταφέρονται και συλλέγονται στα ηλεκτρόδια. (Δεξιά) Τυπικοί δότες και αποδέκτες που χρησιμοποιούνται στα polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. Αποδέκτες: PCBM: 3'-phenyl-3''-butanoic acid methyl ester. Δότες: MDMO-PPV = poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-p-phenylenevinylene]; P3HT = poly(3-hexylthiophene);

Η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος περιορίζεται κυρίως από την ελλιπή αξιοποίηση του προσπίπτοντος φωτός λόγω του ότι το φάσμα απορρόφησης του ενεργού υλικού με αυτό του ηλιακού φάσματος δεν ταιριάζουν καθώς επίσης και λόγω της χαμηλής ευκινησίας των φορέων φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς. Για αυτό η χρήση του P3HT που είναι γνωστό να έχει μεγάλη ευκινησία και μικρό ενεργειακό χάσμα συγκρινόμενο με MDMO-PPV έχει θεωρηθεί για χρήση στις ηλιακές κυψέλες σε συνδυασμό με το PCBM. P3HT/PCBM αναμίξεις όντως επιδεικνύουν αυξημένες επιδόσεις σε σύγκριση με το MDMO-PPV. Μετά από spin coating του ενεργού υλικού και εναπόθεση ηλεκτροδίου αλουμινίου η επεξεργασία των P3HT/PCBM ηλιακών

κυττάρων μέσω εφαρμογής τάσης μεγαλύτερης από αυτή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και θερμοκρασία μετάπτωσης περίπου 120°C οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης. Αυτή η επεξεργασία ενισχύει την κρυσταλλικότητα του P3HT και βελτιώνει την ευκινησία των φορέων φορτίου. Φωτοβολταϊκές συσκευές P3HT/PCBM έχουν φτάσει σε αποδόσεις της τάξεως του 5%



Σχήμα 102:Τυπική δομή Bulk Heterojunction cell

3.3.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα OPVC

Τα OPVC παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Μπορούν να τυπωθούν με μεθόδους Roll to Roll
- Προβλέπεται να παρουσιάσουν μειωμένα κόστη παραγωγής
- Έχουν καλή μηχανική ευκαμψία, χρώμα και ημιδιαφάνεια
- Υπάρχουν τεχνικές που θέλουν χαμηλές τεχνικές παραγωγής

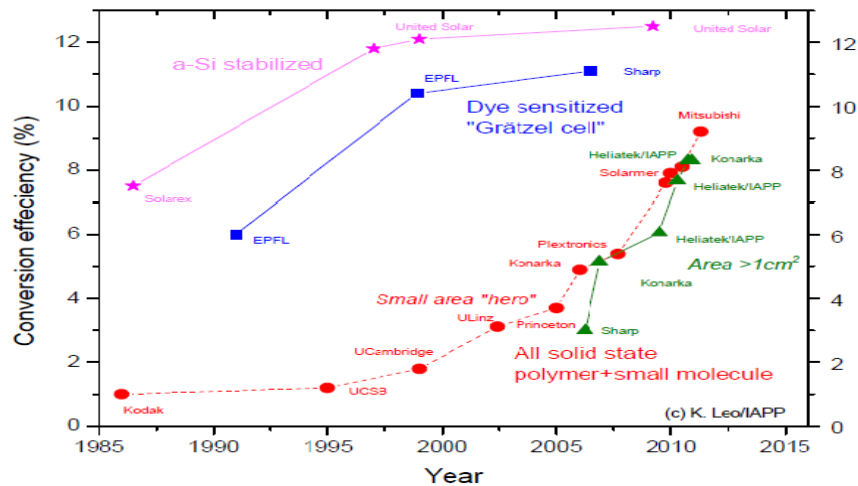
Τα μειονεκτήματά τους είναι:

- Έχουν ακόμα μικρούς χρόνους ζωής
- Μικρή απόδοση
- Ακόμα δεν έχουν αρχίσει να αποδίδουν οικονομικά
- Έχουν ισχυρό ανταγωνισμό από τις αποδόσεις των ημιαγωγών πυριτίου

Παρόλο που οι τωρινές αποδόσεις των OPVC και οι χρόνοι ζωής είναι αρκετοί για τις πρώτες φορητές εφαρμογές των OPVC, είναι ξεκάθαρο ότι πρέπει να γίνουν βελτιώσεις για να μπορέσουν να συναγωνιστούν στην μελλοντική αγορά.



Development of OPV Efficiencies



3.4 ORFID

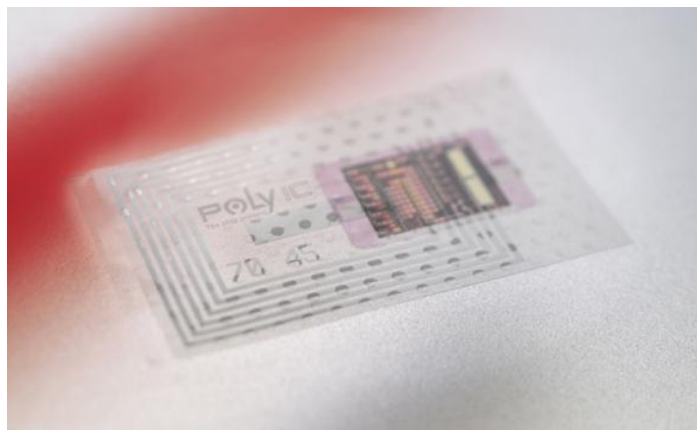
3.4.1 Γενικά ORFID

Τα RFID είναι συσκευές οι οποίες έχουν παρόμοια χρήση με αυτή των barcode μόνο που μπορούν να μεταφέρουν περισσότερη πληροφορία, να αναπρογραμματιστούν και να διαβαστούν από μεγαλύτερες αποστάσεις κάνοντας χρήση ραδιοκυμάτων. Ένα RFID είναι κατασκευασμένο από μία κεραία που λαμβάνει τα ραδιοκύματα, ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα που ανορθώνει και στέλνει τα δεδομένα και ένα Reader. Τα ORFID λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τα RFID με μία όμως σημαντική διαφορά. Παρόλο που δεν υπάρχουν σημαντικές αλλαγές για το πώς λειτουργούν σαν συσκευές είναι κατασκευασμένα από οργανικούς ημιαγωγούς και όχι από παραδοσιακούς ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο. Επίσης λόγω του ότι είναι κατασκευασμένα από οργανικούς ημιαγωγούς η συνδεσμολογία τους και τα κυκλώματά τους είναι τελείως διαφορετικά. Το κίνητρο για την ανάπτυξη τους είναι οικονομικό. Τα κοινά RFID έχουν κόστος περίπου 0.1-0.2 \$ αλλά αυτή την στιγμή η αγορά έχει ανάγκη για πιο φτηνά RFID με κόστος γύρω στα 0.01\$. Δηλαδή το κόστος των ηλεκτρονικών ετικετών πρέπει να πέσει στο 1 cent ανά ετικέτα κάτι που μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τα οργανικά ηλεκτρονικά. Αυτό οφείλεται στο ότι το κόστος των μεθόδων κατασκευής για τα οργανικά ηλεκτρονικά είναι πολύ μικρότερο από αυτά των ανοργανικών. Οι τεχνικές απαιτήσεις για τα ORFID είναι:

- α) η δυνατότητα να λειτουργούν στο φάσμα των 13.56 MHz
- β) να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής (2 χρόνια ή και παραπάνω σε συνδυασμό πάντα με το χαμηλό κόστος).

Τα ORFID είναι ένα καινούριο προϊόν και αυτή την στιγμή παρόλο που πολλές εταιρείες και ιδρύματα ασχολούνται με την έρευνα πάνω σε

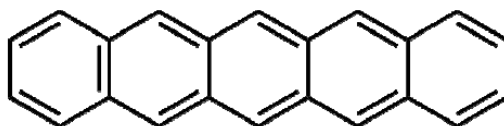
αυτό τον τομέα μόνο μία εταιρεία(η Poly IC από την Γερμανία) διαθέτει διαθέσιμα εμπορικά προϊόντα.



Εικόνα 25: Τυπωμένο RFID της PolyIC

3.4.2 Υλικά ORFID

Τα οργανικά RFID πρέπει να κατασκευάζονται από το κατάλληλο ημιαγωγίμο οργανικό υλικό το οποίο θα μπορεί να επεξεργασθεί υπό την μορφή διαλύματος. Επίσης το υλικό θα πρέπει να έχει μεγάλη ευκινησία (συνήθως παραπάνω από $0.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Η Pentacene είναι ένα τέτοιο υλικό όπου η ευκινησία της είναι κοντά σε αυτή του άμορφου πυριτίου και μπορεί να μας παρέχει πολλούς τρόπους επεξεργασίας της.



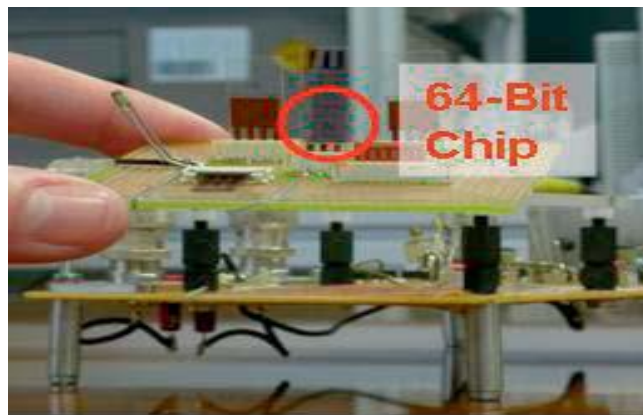
Εικόνα 26: Μοριακή δομή Pentacene

Οι επαφές σε ένα RFID πρέπει να είναι από ένα υλικό το οποίο θα εξαλείφει την αντίσταση που θα υπάρχει μεταξύ πηγής/απαγωγού και του οργανικού υλικού που εμείς θα έχουμε διαλέξει(π.χ Pentacene). Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται υλικά όπως Pedot/Pss, PAni και Au/Pt νανοσωματίδια. Τα υποστρώματα κατασκευάζονται από υλικά όπως Polyester, polyamides ή ακόμα και χαρτί. Το στρώμα οξείδωσης που χωρίζει την πύλη από την πηγή και τον απαγωγό μπορεί να κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας απλά πλαστικά όπως PMMA, PVP και άλλα διαλυτά ανοργανικά υλικά.

3.4.3 Αρχές Λειτουργίας ORFID

Για σύνθετα κυκλώματα όπως ένα 64-bit RFID tag ένας συνδυασμός διαφορετικών υποκυκλωμάτων είναι απαραίτητος. Το αναλογικό μέρος ενός RFID tag αποτελείται από μία κεραία με ένα πυκνωτή

σχηματίζοντας έτσι ένα HF LC κύκλωμα όπου ένας ανορθωτής είναι συνδεδεμένος να μετατρέπει το HF σήμα ανάγνωσης σε DC τάση. Αυτή η τάση χρειάζεται για το ψηφιακό μέρος του RFID tag. Το ψηφιακό κύκλωμα 64bit είναι σχεδιασμένο σε μία 8bit αρχιτεκτονική συμπεριλαμβανομένου ενός ταλαντωτή δακτυλίου που λειτουργεί σαν ρολόι, ένα 128bit μετρητή και ένα πολυπλέκτη με συνημμένο ένα 64bit WORM. Σαν αρχική ακολουθία για το 64bit RFID tag το πρώτο μπλοκ μνήμης έχει έξοδο «100...» ακολουθούμενο από συγκεκριμένες ακολουθίες για τα εναπομείναντα μπλοκ μνήμης. Μετά από την αποστολή 64bit δεδομένων το σήμα είναι «0» για τα επόμενο 64bits(sync bits) λόγω του 128bit μετρητή, ο οποίος σταματάει κάθε δεύτερο σήμα αναμεταδότη. Η ελάχιστη απαιτούμενη τάση για αυτό το 64bit RFID είναι 14Volt. Στην παρακάτω φωτογραφία μπορούμε να δούμε το αναδιαμορφωμένο σήμα ανάγνωσης, λαμβανόμενου του 64bit σήματος ακολουθούμενο από 64 «0» bits. Το σήμα έχει μεταδοθεί από απόσταση ανάγνωσης 3cm (επαγωγική σύζευξη μεταξύ του αναγνώστη και του αναμεταδότη. Αυτό αποδεικνύει ότι RFID tag από πολυμερή είναι εφικτά.



Εικόνα 27:Υβριδική εγκατάσταση 64Bit Chip

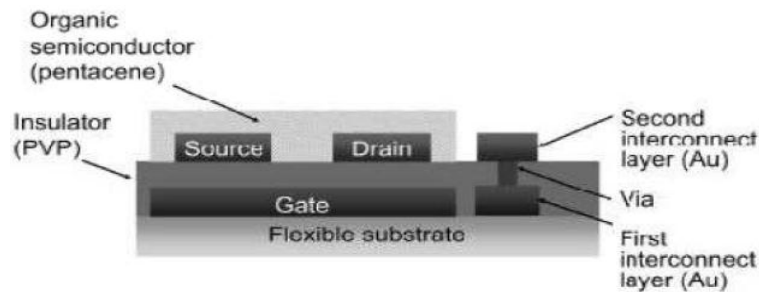
3.4.5 Αρχιτεκτονική ORFID

Όλα τα RFID περιέχουν 3 κύρια συστατικά:

- 1) Την **κεραία** του RFID η οποία λαμβάνει μια εκπεμπόμενη ραδιοσυχνότητα από ένα Reader. Αυτό το RF σήμα επάγει ένα μικρό AC ρεύμα στην κεραία μέσω ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής
- 2) Το **Chip** του RFID ανορθώνει το AC σήμα που λαμβάνεται από την κεραία και κάνει χρήση αυτής της ενέργειας για να φορτίσει ένα πυκνωτή. Ο φορτισμένος πυκνωτής παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για την λειτουργία του RFID. Η ταυτότητα(ID) του chip μαζί με άλλες πληροφορίες αποστέλλονται πίσω στο Reader μέσω της κεραίας. Το εξερχόμενο σήμα διαμορφώνεται ανάλογα με την πληροφορία που έχει αποθηκευμένη μέσα του το κύκλωμα.

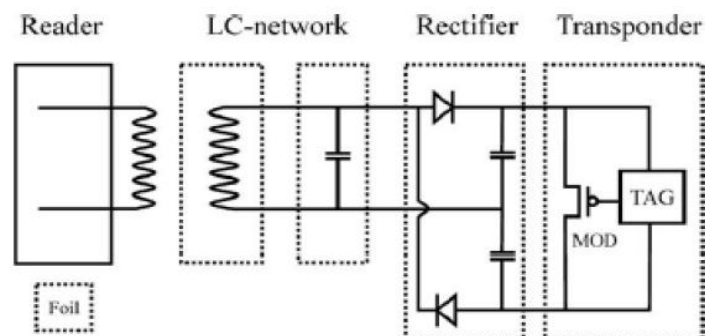
- 3) Το **Reader** το οποίο στέλνει το σήμα εισόδου και επίσης λαμβάνει το νέο σήμα που περιέχει την πληροφορία ID του κυκλώματος.

Ένα ORFID περιλαμβάνει ένα OTFT για τα ενεργά κυκλωματικά του στοιχεία. Schottky junctions ή OTFT συνδεδεμένα μέσω διόδων χρησιμοποιούνται για την δημιουργία διαφόρων άλλων συσκευών όπως ανορθωτών, ταλαντωτών δακτυλίου και πολυπλεκτών .

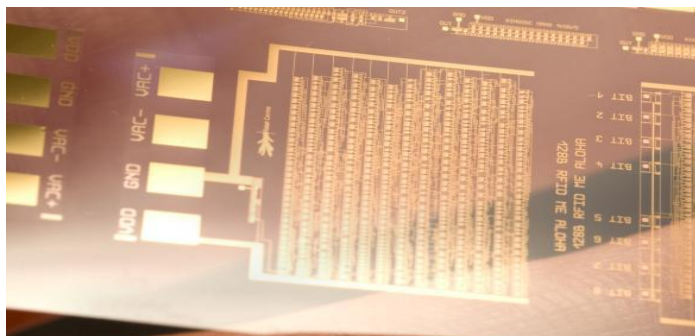


Σχήμα 103:BGBC OTFT

Το μήκος του καναλιού σε ένα OTFT που προορίζεται για χρήση σε ORFID πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει μια σχετικά μεγάλη συχνότητα των 13.56 MHz. Αυτό όμως απαιτεί υψηλές αναλύσεις κάτι που είναι δύσκολο να επιτευχθεί με τεχνικές εκτυπώσεων. Είναι επίσης σημαντικό να έχουμε ένα αρκετά λεπτό oxide layer πάνω από την πύλη έτσι ώστε να μπορούμε να διατηρούμε μια μικρή τάση κατωφλίου. Τυπικά για την λειτουργία των RFID χρειαζόμαστε επίσης πυκνωτές και οι οποίοι κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας Metal-Insulator-Metal stack(MIM) χρησιμοποιώντας τα υλικά που αναφέραμε πιο πριν.



Σχήμα 104: Κυκλωματική Σχεδίαση και στοιχεία που αποτελούν ένα τυπικό ORFID



Εικόνα 28: Κύκλωμα Αναμεταδότη

3.4.6 Σχεδιαστικές Απαιτήσεις ORFID

Τα ORFID αποτελούν ολοκληρωμένες σχεδιάσεις οι οποίες έχουν όμως συγκεκριμένες σχεδιαστικές απαιτήσεις.

1) **Operating Frequency**(Συχνότητα Λειτουργίας)

Η επιθυμητή τάση λειτουργίας είναι στα 13.56 MHz για σήμανση σε επίπεδο αντικειμένου σε μεσαίες αποστάσεις. Υψηλότερες συχνότητες όπως π.χ 900MHz δεν είναι ιδανικές επειδή επηρεάζονται από το υλικό που η ετικέτα προσκολλάται όπως π.χ οποιοδήποτε μέταλλο η υγρό που βρίσκεται μέσα στο αντικείμενο. Από την άλλη μεριά χαμηλές συχνότητες χρειάζονται πολύ πιο μεγαλύτερα κυκλωματικές διατάξεις καθιστώντας έτσι πιο μεγάλες αλλά και παράλληλα πολύ πιο ακριβές στην κατασκευή κάτι που εκμηδενίζει το όποιο όφελος θα είχαμε από την μετάβαση μας σε οργανικούς ημιαγωγούς

2) **Mobility**(Ευκινησία)

Η ευκινησία της συσκευής περιορίζεται μόνο από την ευκινησία της Pentacene δηλαδή του κυρίως οργανικού μορίου που χρησιμοποιείται στα ORFID. Η ευκινησία της κυμαίνεται από 0.1-1cm²/Vs. Σημαντικές έρευνες γίνονται για την αύξηση την ευκινησία της pentacene αλλά και άλλων οργανικών υλικών για εφαρμογές σε υψίσυχνες εφαρμογές όπως τα ORFID

3) **Operating Voltage**(Τάση Λειτουργίας)

Η τωρινή τάση λειτουργίας των ORFID κυμαίνεται από τα 10-20Volt . Για να μπορούμε να έχουμε μεγάλες αποστάσεις ανάγνωσης αυτή η υψηλή τάση απαιτεί επίπεδα εκπομπής πάνω από τα θεσπισμένα όρια και για αυτό το λόγο η τάση λειτουργίας πρέπει να πέσει στα 3-5 Volt.

4) **Κόστος**

Το κόστος του κάθε ORFID πρέπει να βρίσκεται στο όριο των 1-2cent ανά ετικέτα ώστε να μπορεί να είναι βιώσιμο το item level tagging. Αν συγκρίνουμε αυτό το κόστος με αυτό των Barcode είναι και πάλι πολύ υψηλό αλλά καταφέρνουμε να έχουμε πολλά οφέλη στην παραγωγική διαδικασία κάτι που τα καθιστά κερδοφόρα.

3.4.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα ORFID

Πλεονεκτήματα

- Χαμηλό Κόστος
- Λεπτά και εύκαμπτα
- Ευκολία στην ενσωμάτωση τους σε προϊόντα
- Προοπτικές για εφαρμογή τους σε κάθε προϊόν(item-level tagging)

Μειονεκτήματα

- Περιορισμένη απόδοση συγκρινόμενη με αυτή των standard RFID πυριτίου
- Περιορισμένος χρόνος ζωής



Εικόνα 29: Item-Level tagging με πλήρη εκτυπώσιμα RFID-tags

3.5 Solid State Organic LASERS(Dye&OSCs)

3.5.1 Γενικά

Ένα LASER είναι μια συσκευή που ελέγχει τον τρόπο με τον οποίο τα διεγερμένα άτομα απελευθερώνουν φωτόνια. Το LASER είναι συντομογραφία του (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Δηλαδή ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας. Την έννοια της εξαναγκασμένης εκπομπής την πρωτοανέφερε ο Einstein το 1917 διατυπώνοντας ότι μια δέσμη φωτός μπορεί να εξαναγκάσει άτομα να δώσουν εκπομπή φωτός με χαρακτηριστικά όμοια με το αρχικό φώς.

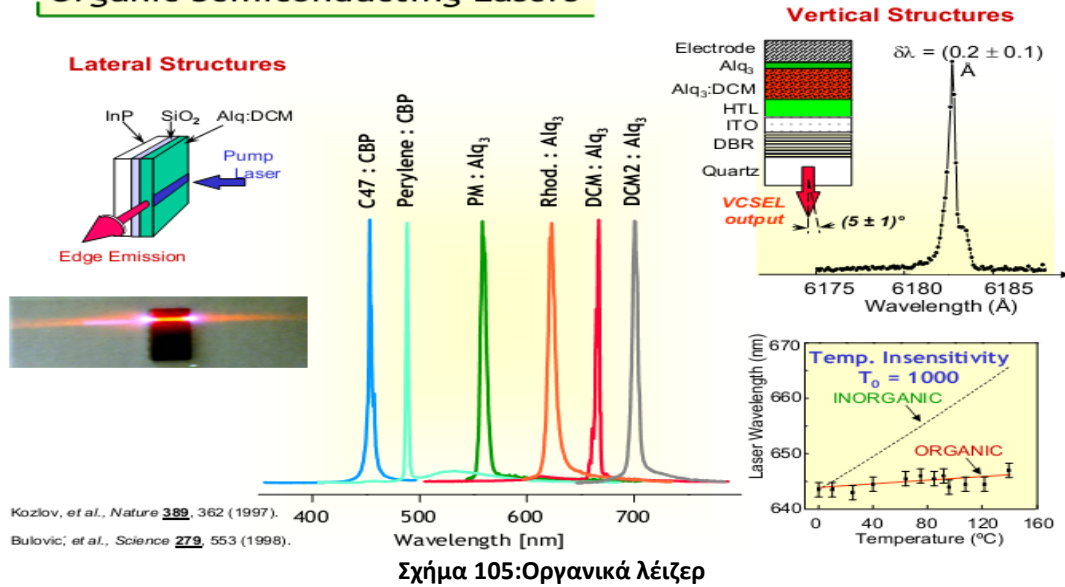
Το φώς LASER είναι πολύ διαφορετικό από το κανονικό φώς:

- Είναι **μονοχρωματικό** (περιέχει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος). Το μήκος κύματος καθορίζεται από την ποσότητα της ενέργειας που απελευθερώνεται όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει σε χαμηλότερη τροχιά
- Είναι **συνεκτικό**. Δηλαδή το φώς που παράγεται είναι οργανωμένο. Κάθε φωτόνιο κινείται παράλληλα με τα άλλα.
- Είναι **κατευθυντικό**. Δηλαδή το φώς που παράγεται είναι υπό την μορφή μίας λεπτής δυνατής και συγκεντρωμένης δεσμίδας.

Μεταξύ των διαφόρων υλικών για λέιζερ τα π-conjugated μόρια ή πολυμερή είναι αυτά με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και σχηματίζουν την λεγόμενη πλούσια οικογένεια των οργανικών λέιζερ. Η ιστορία των οργανικών λέιζερ είναι τόσο παλιά όσο σχεδόν αυτή των λέιζερ γενικά. Λέιζερ οργανικών χρωστικών σε υγρή μορφή είχαν πρωτοπαρουσιαστεί από τα μέσα της δεκαετίας του 1960 και αποτελούν ακόμα και σήμερα δημοφιλείς πηγές μεταβαλλόμενων πηγών ορατής ακτινοβολίας παρά τις δυσκίνητες σχεδιάσεις τους. Από πολύ νωρίς(1967) είχε προταθεί η ενσωμάτωση οργανικών χρωστικών σε πολυμερή στερεάς κατάστασης κάτι το οποίο είχε φανεί πολλά υποσχόμενο για την κατασκευή μεταβαλλόμενων πηγών λέιζερ που θα ήταν φτηνά, φορητά και εύκολα στην κατασκευή και λειτουργία τους. Όμως παρόλη την σημαντική έρευνα που έχει γίνει έως και σήμερα στον τομέα, τα dye-doped polymer lasers δεν έχουν ακόμα καταφέρει να βρουν το δρόμο τους προς την αγορά. Η ιστορία των οργανικών λέιζερ στερεάς κατάστασης SSDL(Solid State Dye Laser) έφτασε σε ένα σημείο καμψής με την έλευση των οργανικών ημιαγωγών και ειδικότερα λόγω της ανάπτυξης των οργανικών led. Τα ssdl θεωρητικά έχουν μεγάλες προοπτικές (π.χ χαμηλό κατώφλι) είναι μικρές, εύκολες στον χειρισμό συσκευές και παράλληλα διατηρούν όλα τα πλεονεκτήματα των οργανικών υλικών. Η ερώτηση όμως είναι αν μια οργανική δίοδος λέιζερ θα μπορέσει ποτέ να πραγματοποιηθεί καθώς είναι μια συσκευή που αντλείται με ρεύμα και όχι με κάποια άλλη οπτική πηγή. Αυτό το πρόβλημα έχει συγκεντρώσει πολύ έρευνα χωρίς

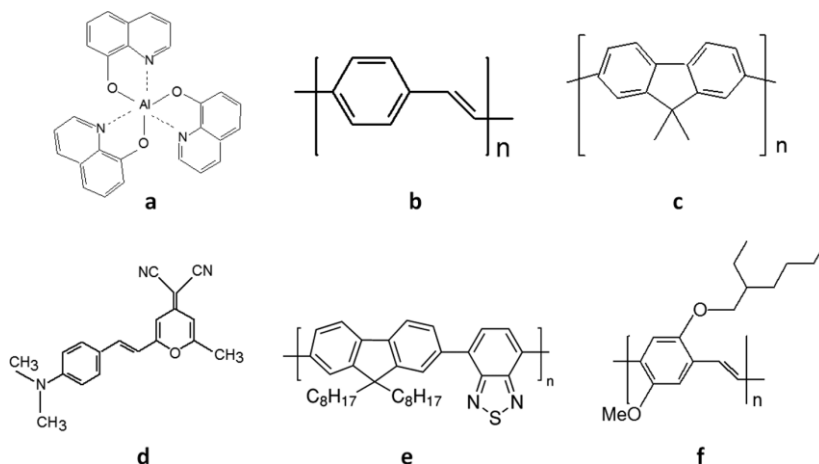
όμως να έχει αποδειχθεί ακόμα η ύπαρξη μιας τέτοιας συσκευής. Τα SSDL έχουν πολλές πιθανές εφαρμογές. Από ανιχνευτές εκρηκτικών, σαν μικροί αισθητήρες σε φασματοσκοπικές εφαρμογές, στην ανίχνευση συγκεκριμένων ακολουθιών του DNA, στις τηλεπικοινωνίες κ.τ.λ.

Organic Semiconducting Lasers



3.5.2 ΥΛΙΚΑ

Μεταξύ των διαφόρων οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνται τα π-συζυγικά μόρια ή πολυμερή είναι αυτά που συγκεντρώνουν το περισσότερο ενδιαφέρον και σχηματίζουν την οικογένεια των λεγόμενων «οργανικών λέιζερ». Η ιστορία των οργανικών λέιζερ είναι σχεδόν τόσο παλιά όσο με αυτή των λέιζερ. Μόρια χρωστικών διαλυμένα σε υγρούς διαλύτες αποτελούν για δεκαετίες το πιο σύνηθες πρότυπο για τα οργανικά λέιζερ. Μία χρωστική μπορεί να οριστεί σαν ένα π-συζευγμένο μόριο με υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού. Μπορεί να είναι είτε ουδέτερη είτε ιωνική.

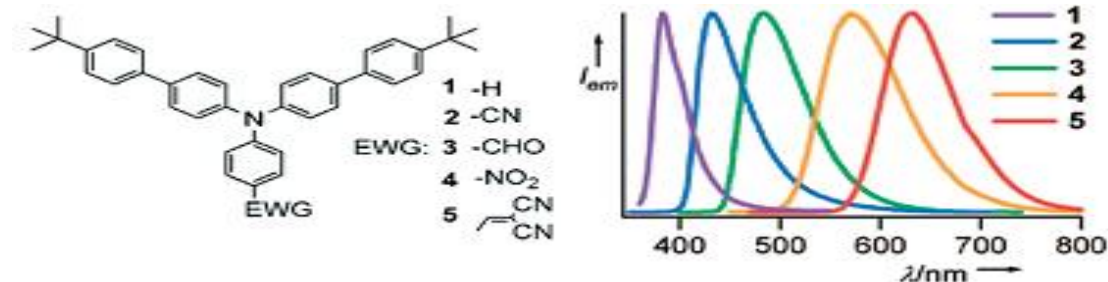


Εικόνα 30: Χημική δομή τυπικών οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνται στα οργανικά LASER (a) tris(8-hydroxyquinolato) aluminium or Alq3; (b) generic (poly(phenylene vinylene) or PPV; (c) generic polyfluorene; (d) 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-

pyranorDCM; (e) poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-benzothiadiazole] or F8BT; (f) poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] or MEH-PPV.

Παρόλο που ένα οργανικό μόριο υπό μορφή διαλύματος μπορεί να είναι ένας πολύ καλός εκπομπός φωτός, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να είναι λιγότερο αποδοτικός ή ακόμα και να μην εκπέμπει καθόλου λόγω των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών μορίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **concentration quenching**. Μια από τις στρατηγικές για να αποφύγουμε αυτό το πρόβλημα στην στερεά κατάσταση είναι να ενσωματώσουμε μόρια χρωστικών σαν υλικά νόθευσης σε στερεά πλέγματα. Οι στέρεοι δέκτες βέβαια μπορεί να είναι είτε πολυμερή π.χ (PMMA και τα παράγωγα του) ή γυαλιά και υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά. Επίσης και οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν αναφερθεί σαν κατάλληλοι για lasing. Με το τελευταίο αναφερόμαστε στις ηλεκτρικές τους ημιαγωγιμες ιδιότητες αν και η φυσική της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα οργανικά υλικά διαφέρει αισθητά από αυτή των ανόργανων. Με βάση τις δομές τους κάποιος μπορεί να διακρίνει τρεις κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών OSCs. Οργανικοί κρύσταλλοι, μικρά μόρια και πολυμερή. Οι οργανικοί κρύσταλλοι π.χ anthracene και pentacene μοιάζουν με τους ανόργανους κρυστάλλους και οι ιδιότητες μεταφοράς τους μπορούν να εξηγηθούν με την θεωρία ζωνών. Στην πράξη όμως απαιτούν υψηλή τάση για να πάρουμε φως από αυτούς τους κρυστάλλους κάτι που μειώνει και το πρακτικό τους ενδιαφέρον. Τα μικρά μόρια βρίσκονται στην απαρχή μιας λαμπρής ανάπτυξης στα OLED κάτι που τα καθιστά δελεαστικά και για χρήση στα laser. Τέλος τα συζυγικά πολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν μεγάλες αποδόσεις photoluminescence ακόμα και στην στερεή κατάσταση. Lasing σε αυτά τα υλικά έχει αποδειχθεί σε ένα μεγάλο αριθμό μακρομορίων όπως το PPV και Polyfluorene. Σε αντίθεση με τα οργανικά λέιζερ υγρής μορφής τα οργανικά λέιζερ στερεάς κατάστασης μπορούν να εκπέμπουν μόνο για μικρής διάρκειας παλμούς. Τα Dye laser έχουν το μειονέκτημα να μπορούν να λειτουργούν σε continuous wave καταστάσεις λόγω του ότι η κυκλοφορία του υγρού προσφέρει συνεχή ανανέωση του μέσου. Γενικά με όλα τα οργανικά μέσα λόγω της μεγάλης απορρόφησης που αυτά προσφέρουν (από τις μεγαλύτερες σε μέσα λέιζερ), μπορούμε να επιτύχουμε πολύ μεγάλα οπτικά κέρδη. Άλλο ένα καταπληκτικό χαρακτηριστικό των οργανικών μορίων είναι το πολύ μεγάλο φασματικό εύρος φθορισμού που οδηγεί σε πιθανή μεταβολή του φάσματος εκπομπής. Ακόμα παραπέρα είναι πολύ εύκολο να μετατρέψουμε το φάσμα εκπομπής αλλάζοντας την χημική τους δομή κάτι που προσδίδει «ζωή» σε ένα μεγάλο εύρος υλικών που εκπέμπουν από το σχεδόν υπεριώδες έως το υπέρυθρο φάσμα σε αντίθεση με τους ανόργανους ημιαγωγούς όπου το εκπεμπόμενο μήκος κύματος περιορίζεται από τα διαθέσιμα υλικά. Υπάρχουν πολλές τεχνικές για να συντονίσουμε χημικά την εκπομπή ενός δεδομένου μοριακού υλικού. Για παράδειγμα κάποιος μπορεί να

πειράζει το δραστικό συζυγικό μήκος, δηλαδή το μέσο μέγεθος ενός π-τροχιακού το οποίο καθορίζει το χρώμα εκπομπής. Άλλος ένας ενδιαφέρον τρόπος για να συντονίσουμε χημικά είναι να εναλλάσσουμε την δύναμη των ενδομοριακών φορέων φορτίου.



Σχήμα 106: Αριστερά, χημικός συντονισμός από αντικατάσταση διαφόρων electron withdrawing groups. Δεξιά Φάσμα φθορισμού nm λεπτών φιλμ.

Αν θέλαμε να κάνουμε μια λίστα από απαιτήσεις για ένα καλό οργανικό υλικό λέιζερ τότε αυτό θα πρέπει:

- Οι ενώσεις του να είναι σταθερές ενάντια στο οξυγόνο και την υγρασία και φωτοσταθερές ενάντια στα φωτόνια άντλησης (η άντληση σε χαμηλές ενέργειες φωτονίων μειώνει αισθητά αυτόν τον περιορισμό)
- Η κβαντική απόδοση του φθορισμού στην στερεά κατάσταση θα πρέπει να είναι μεγάλη
- Οι απώλειες στο μήκος κύματος λέιζερ θα πρέπει να είναι οι ελάχιστες
- Η μετατόπιση S θα πρέπει να είναι χαμηλή
- Να συνδυάζει χαμηλό intersystem crossing rate, χαμηλή φασματική επικάλυψη του οπτικού κέρδους, με τριπλή απορρόφηση, και τέλος χαμηλή τριπλή κατάσταση ζωής είναι επιθυμητή

Σε αντίθεση με τις οργανικές χρωστικές οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν:

- Υψηλή κβαντική απόδοση photoluminescence ακόμα και σε «τακτοποιημένα» φιλμ
- Μπορούν να επεξεργαστούν υπό την μορφή λεπτών φιλμ
- Μπορούν να μεταφέρουν φορτίο

3.5.3 Αρχές Λειτουργίας

Ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τα laser μπορούμε να τα διαχωρίσουμε στις παρακάτω κύριες κατηγορίες:

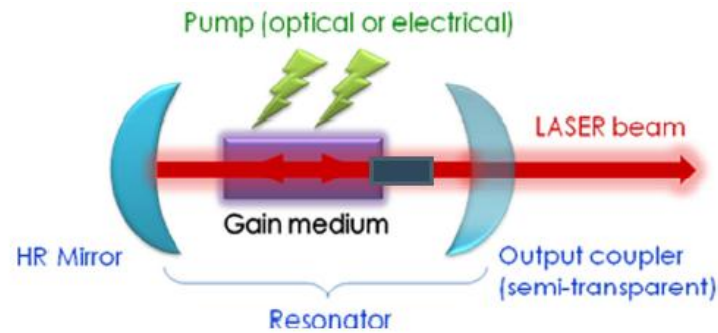
- Continuous wave laser (λέιζερ συνεχούς λειτουργίας):
- Single pulsed lasers (λέιζερ μονού παλμού)
- Single Pulsed Q-switched (λέιζερ μεταγωγής Q)

- Παλμικά Laser
- Mode locked lasers

Τα άτομα ξέρουμε ότι μπορούν να βρεθούν σε διαφορετικές διεγερμένες καταστάσεις. Με άλλα λόγια το κάθε άτομο μπορεί να έχει διαφορετική ενέργεια. Αν εφαρμόσουμε πολύ ενέργεια σε ένα άτομο τότε αυτό μπορεί να φύγει από την θεμελιώδη κατάσταση (ground-state energy) και να πάει σε μία διεγερμένη κατάσταση. Το επίπεδο της διέγερσης εξαρτάται στο ποσό της ενέργειας που εφαρμόζεται στο άτομο μέσω θερμότητας, φωτός ή ηλεκτρικά. Παρόλο που υπάρχουν πολλών ειδών laser όλα έχουν κάποια βασικά χαρακτηριστικά. Σε ένα laser το ενεργό υλικό (laser medium) «αντλείται» για να οδηγήσει τα άτομα του σε μια διεγερμένη κατάσταση. Τυπικά αυτό γίνεται μέσω έντονων παλμών φωτός ή μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων οι οποίες αντλούν το ενεργό υλικό και δημιουργούν μια μεγάλη ποσότητα διεγερμένων ατόμων. Είναι σημαντικό να έχουμε μια μεγάλη συλλογή ατόμων στην διεγερμένη κατάσταση για να μπορεί το laser να λειτουργεί αποδοτικά. Τα φωτόνια έχουν ένα πολύ συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο εξαρτάται από την κατάσταση της ενέργειας του ηλεκτρονίου όταν ελευθερώνεται. Δύο πανομοιότυπα άτομα με ηλεκτρόνια διεγερμένα στις ίδιες καταστάσεις θα απελευθερώσουν φωτόνια με ακριβώς το ίδιο μήκος κύματος. Όταν ένα φωτόνιο συναντήσει ένα άλλο άτομο το οποίο έχει ένα ηλεκτρόνιο στην ίδια ακριβώς διεγερμένη κατάσταση τότε θα προκύψει αυτό που λέμε εξαναγκασμένη εκπομπή.

Απορρόφηση ενέργειας

Αν και αρκετά απλουστευμένα θα μπορούσαμε να φανταστούμε πώς λειτουργούν τα άτομα στα laser. Τα άτομα βρίσκονται σε κάποιες τροχιές γύρω από το πυρήνα. Κάθε από αυτές τις τροχιές αντιστοιχεί και σε κάποιο ενεργειακό επίπεδο. Αν εφαρμόσουμε ενέργεια σε κάποιο από τα άτομα τότε τα ηλεκτρόνια του ατόμου θα μεταβούν από κάποιο χαμηλό ενεργειακό τροχιακό, σε ένα πιο υψηλό ενεργειακό τροχιακό πιο μακριά από τον πυρήνα. Όταν πλέον το ηλεκτρόνιο ολοκληρώσει την μετάβαση, θα θέλει να γυρίσει πάλι πίσω στην θεμελιώδη κατάσταση (ground state). Αυτό συμβαίνει απελευθερώνοντας την ενέργεια του υπό μορφή φωτονίου. Οτιδήποτε παράγει φως λάμπες φωτισμού, τηλεοράσεις κ.τ.λ λειτουργούν με αυτό τον τρόπο. Δηλαδή την αλλαγή τροχιακών και την απελευθέρωση φωτονίων κατά τις μεταβάσεις.



Σχήμα 107: Βασικά δομικά στοιχεία ενός LASER

3.5.4 Αρχιτεκτονική

Από την πρώτη επίδειξη laser ταλάντωσης πριν από 50 χρόνια οι εφαρμογές που χρησιμοποιούν laser βρίσκονται πρακτικά παντού. (έρευνα, ιατρική, τεχνολογία και τηλεπικοινωνίες κ.τ.λ). Οι ποικιλία των διαθέσιμων πηγών laser είναι μεγάλη και καλύπτει ένα μεγάλο εύρος μήκους κύματος, ισχύ εξόδων, και διάρκειας παλμών. Παρόλο που τα laser μπορεί να έχουν πολλές διαφορετικές πτυχές, πάντα δομούνται από 3 κύρια δομικά στοιχεία:

- gain medium,
- pump source,
- resonator

Το gain medium μπορεί να είναι αέριο, στερεό, ή υγρό στο οποίο η ενίσχυση των οπτικών κυμάτων προκύπτει από διεγερμένη εκπομπή ακτινοβολίας. Αυτή η θεμελιώδης διαδικασία είναι κυρίαρχη μέσα από απορρόφηση που γίνεται όταν έχουμε αναστροφή πληθυσμού (population inversion, ο αριθμός των ατόμων στην διεγερμένη κατάσταση ως προς τον αριθμό των ατόμων στην θεμελιώδη κατάσταση). Το population inversion το αναλαμβάνει το pump source. Ο resonator παρέχει ανάδραση και καθορίζει την χωρική και φασματική συνοχή της δέσμης. Ένα άλλο στοιχείο των LASER είναι ένα ζευγάρι κάτοπτρων τα οποία βρίσκονται καθένα από αυτά στην άκρη του ενεργού υλικού. Φωτόνια με ένα πολύ συγκεκριμένο μήκος κύματος αντανακλούνται από τα κάτοπτρα προς και πίσω διαμέσου του ενεργού υλικού. Κατά την διαδικασία αυτή διεγείρουν και άλλα ηλεκτρόνια. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των λέιζερ οργανικών ημιαγωγών (OSCs) και των λέιζερ οργανικών χρωστικών που είναι ενσωματωμένα σε πολυμερικά πλέγματα είναι η ικανότητα τους να μπορούν να υποβληθούν εύκολα σε επεξεργασία υπό μορφή λεπτών φιλμ (thin film) μικρομετρικού πάχους μέσω φθηνών και ελεγχόμενων τεχνικών κατασκευής.

Ο θετικός βρόγχος ανάδρασης που δημιουργείται από τον συντονιστή είναι ένα από τα πιο βασικά στοιχεία ενός συστήματος λέιζερ. Η

παρουσία του συντονιστή συνεπάγει 2 ιδιότητες του ταλαντούμενου πεδίου λέιζερ:

- Πρώτον καθορίζει τις επιτρεπόμενες συχνότητες συντονισμού του λέιζερ μέσα στο φάσμα κέρδους.
- Δεύτερον τα χωρικά χαρακτηριστικά της δέσμης εξόδου είναι συνέπεια του ρόλου φιλτραρίσματος της οπτικής κοιλότητας

Σε κάθε λέιζερ οι συνθήκες ταλάντωσης είναι ότι το κέρδος πρέπει να ξεπερνάει τις διάφορες απώλειες κατά την διάρκεια μιας κυκλικής διαδρομής στην κοιλότητα. Η επιλογή των παραμέτρων του συντονιστή και ιδιαίτερα ο έλεγχος των απωλειών σε μια ταλαντωμένη δομή είναι μεγίστης σημασία για να επιτύχουμε lasing. Η οπτική κοιλότητα δρα σαν ένας εξαγωγέας της δέσμης. Σε μια απλή δομή δύο καθρεφτών ο ένας καθρέφτης (output coupler) είναι μόνο εν μέρη ανακλαστικός για να μπορέσει να εξαγει ένα συγκεκριμένο μέρος της ενέργειας του λέιζερ από την οπτική κοιλότητα. Με αυτό τον τρόπο ο ο συντελεστής ανάκλασης του συζεύκτη εξόδου ελέγχει την ισχύ εξόδου της ακτίνας λέιζερ. Οι laser resonators μπορούν να έχουν διάφορα σχήματα και αρχιτεκτονικές συχνά πιο περίπλοκα από τις αρχέτυπες γραμμικές διατάξεις Fabry-Perot κ.τ.λ οι οποίες είναι πιο κατάλληλες για bulk μέσα.

Waveguide

Σε ένα επίπεδο κυματοδηγό ο άξονας του συντονιστή είναι παράλληλος με το επίπεδο του φιλμ . Τα φωτόνια ταξιδεύουν ένα μακρύ δρόμο (αρκετά χιλιοστά) μέσα στο ενεργό μέσο(active medium) κατά την διάρκεια ενός κυκλικού ταξιδιού, κάτι που οδηγεί σε ένα υψηλό οπτικό κέρδος. Σε αυτή την γεωμετρία το φώς κυματοδηγείται στο υψηλού δείκτη διάθλασης οργανικό στρώμα το οποίο συνήθως είναι στοιβαγμένο μεταξύ ενός χαμηλού δείκτη υποστρώματος(γυαλί ή πυρίτιο) και του αέρα. Καθώς η τυπική τάξη μεγέθους ενός οργανικού στρώματος είναι της τάξεως του 1 μm , μπορούμε να επιτύχουμε εύκολα κυματοδηγούς μονής λειτουργίας. Η οπτική ανάδραση μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους.

Fabry-Perot Κυματοδηγοί

Μια εύκολη και χαμηλού κόστους διάταξη που χρησιμοποιείται στα ανόργανα ημιαγώγιμα laser διόδων για να δημιουργήσουν τους καθρέφτες κοιλότητας (cavity mirrors) είναι να διασπάμε τον ημιαγωγό για επιτυγχάνουμε επίπεδες πλευρές. Όντως η κρυσταλλική μορφή του ημιαγωγού μας επιτρέπει καθαρές και σχεδόν τέλειες πλευρές(facets) , με ανακλαστικότητα της τάξεως του 30% λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασης του ενεργού μέσου. Τα πράγματα όμως δεν είναι τόσο απλά και με τα οργανικά υλικά καθώς ο δείκτης διάθλασης συνήθως είναι κατά 2 τάξεις μικρότερος κάτι που οδηγεί σε πολύ πιο μικρή ανακλαστικότητα . Επιπλέον είναι πολύ δύσκολο να επιτύχουμε

καλής ποιότητας αιχμές με τα οργανικά φιλμ λόγω της άμορφης δομής του υλικού.

Distributed Feedback Lasers

Ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος για να αποφύγουμε το “Facet Drawback” αυξάνοντας παράλληλα την αντανakλαστικότητα των καθρεφτών είναι να χρησιμοποιήσουμε περιθλαστικές δομές. Σε αυτή την περίπτωση ένα περιοδικό περιθλαστικό πλέγμα χρησιμοποιείται για να παρέχει ανάδραση με μία πολύ υψηλή απόδοση για ένα δεδομένο μήκος κύματος. Αυτά τα πλέγματα μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε επίπεδους κυματοδηγούς και έτσι να αποφύγουμε την ανάγκη για cleaved facets. Σε τέτοιες δομές ο υψηλός δείκτης ανάκλασης εξασφαλίζεται με ένα periodic grating(περιοδικό πλέγμα) και συνδυάζεται με την πιθανή μεγάλη αλληλεπίδραση μεταξύ του κύματος λέιζερ και του gain medium για την εξασφάλιση lasing μικρού κατωφλίου.

Μπορούμε να ταξινομήσουμε την περιοδική επιφάνεια αυλάκωσης (periodic surface corrugation) σε δύο κατηγορίες :

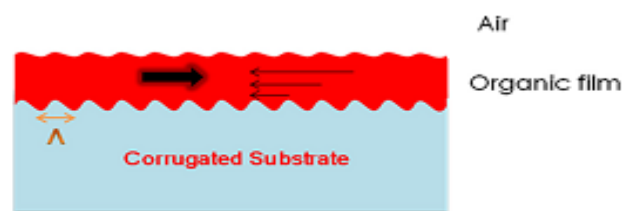
- DBRs(Distributed Bragg resonators)
- DFBs (Distributed Feedback Structures)

DFB laser: αποτελείται από ένα λεπτό ενεργό στρώμα που εναποτίθεται πάνω σε ένα κυματοειδές υπόστρωμα. Το φως διαδίδεται στο κυματοδηγό και διαχέεται από την περιοδική αυλάκωση. Εάν τα διαχεόμενα κύματα συνδυαστούν συνεκτικά τότε δημιουργείται ένα κύμα Bragg προς μια νέα κατεύθυνση. Για μια δεδομένη περίοδο διαμόρφωσης μόνο ένα δεδομένο σετ μήκους κύματος θα ανταποκριθεί στις εποικοδομητικές παρεμβολές σε κατεύθυνση αντίθετη του προσπίπτοντος κύματος και να οδηγήσει στην απαραίτητη ανάδραση που απαιτείται για την λειτουργία του λέιζερ. Το εύρος ζώνης σχετίζεται με το βάθος της διαμόρφωσης. Το κεντρικό Bragg μήκος κύματος δίνεται από την συνθήκη του Bragg:

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2n_{\text{eff}}\Lambda$$

Όπου λ_{Bragg} είναι το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ , Λ είναι η περίοδος της αυλάκωσης , m είναι ένας ακέραιος που αντιπροσωπεύει την τάξη της περίθλασης, n_{eff} είναι ο effective refractive index του κυματοδηγού. Για πρώτης τάξης περίθλαση $m=1$ και έτσι παίρνουμε $\Lambda=\lambda/(2 n_{\text{eff}})$. Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζουμε με τέτοιες δομές είναι η εξαγωγή του φωτός μέσα από πολύ υψηλά ανακλαστικούς καθρέφτες Bragg καθώς και η υψηλή απόκλιση, λόγω του μικρού εγκάρσιου μεγέθους του κυματοδηγού. Για να παρακάμψουμε και τα δύο αυτά προβλήματα μια δεύτερης τάξης δομή ($m=2$) είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Σε αυτή την δομή το μήκος κύματος του συντονιστή είναι $\lambda= n_{\text{eff}}\Lambda$. Η συνθήκη της περίθλασης grating για αυτή την τάξη σημαίνει ότι ένα μέρος του φως περίθλασης «κάθεται» στο επίπεδο του κυματοδηγού, δηλαδή έχουμε επιφανειακή εκπομπή. Τέτοιες δεύτερης τάξης δομές μπορούν να παρέχουν ένα αποδοτικό

τρόπο για να εξάγουμε το φως από την οπτική κοιλότητα , ακόμα και αν αυτό σημαίνει ότι grating δεύτερης τάξης οδηγεί σε υψηλότερο lasing threshold σε σύγκριση με τα πρώτης τάξης gratings. Απλά μονοδιάστατα DFB λέιζερ έχουν αναφερθεί για ένα μεγάλο εύρος υλικών (μικρά μόρια, πολυμερή) καλύπτοντας σχεδόν όλο το ορατό φάσμα. Άλλο ένα πλεονέκτημα των DFB λέιζερ είναι ότι το μήκος κύματος τους μπορεί σχετικά εύκολα να μεταβληθεί εάν αλλάξουμε το πάχος του οργανικού στρώματος (ως εκ τούτου και τον ενεργό δείκτη διάθλασης) ή την περίοδο της διαμόρφωσης. Το concept των DFB λέιζερ μπορεί να επεκταθεί και σε δυσδιάστατα συστήματα . Γενικά υπάρχει ένα όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον για πιο περίπλοκες δομές (τετράγωνες, εξαγωνικές , κυκλικές ,ομόκεντρες) στις οποίες η οπτική ανάδραση του συντονιστή εφαρμόζεται σε πολλές κατευθύνσεις πάνω στο επίπεδο του φιλμ .

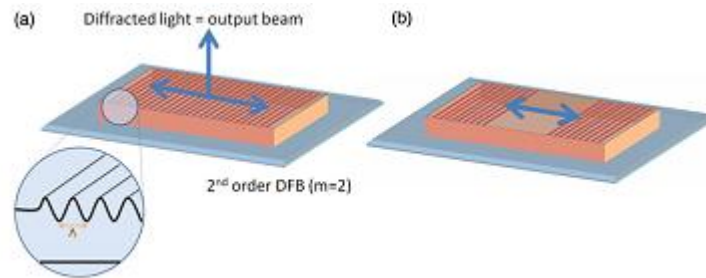


Σχήμα 108: Πιθανή δομή ενός DFB LASER όπου το οργανικό φιλμ εναποτίθεται σε ένα αυλακωμένο υπόστρωμα με την περίοδο διαμόρφωσης τους να δίνεται από την σχέση $\Lambda = m\lambda / 2n_{eff}$. Το φως που διαδίδεται από τα αριστερά διαχέεται λόγω των αυλακώσεων και τα διασκορπισμένα κύματα παρεμβάλλονται καταστροφικά προς την αντίθετη διεύθυνση δημιουργώντας ένα διαδιδόμενο κύμα.

DBR λέιζερ:

Ένα πιθανό πρόβλημα με μια δομή DFB είναι ότι το πάχος της διαμόρφωσης μπορεί να προκαλέσει μη συνεκτική σκέδαση που σχετίζεται με τις επιφανειακές ανωμαλίες που προκλήθηκαν από την διαδικασία σχηματομόρφωσης και κατά συνέπεια ένα μεγάλο αριθμό απωλειών. Χαμηλότερο κατώφλι μπορεί να επιτευχθεί με τις λεγόμενες DBR γεωμετρίες. Οι DBR γεωμετρίες κάνουν χρήση στρωμάτων τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και έχουν πάχος περίπου $\frac{1}{4}$ από αυτό του μήκους κύματος με εναλλασσόμενους χαμηλούς και υψηλούς δείκτες (για παράδειγμα στους διηλεκτρικούς καθρέφτες). Η ίδια αρχή μπορεί να εφαρμοστεί και στο επίπεδο του κυματοδηγού μέσω της αυλάκωσης του στρώματος με μία περιοδική μορφή , με περίοδο μισού μήκους κύματος. Το Laser έτσι αποτελείται από ένα οργανικό κυματοδηγό στον οποίο οι δύο περιφερειακές περιοχές διαμορφώνονται έτσι ώστε να επιτυγχάνουν ανάκλαση Bragg. Στο παρακάτω σχήμα (b) βλέπουμε κάθε μία από τις αυλακωμένες περιοχές να συμπεριφέρεται σαν ένα καθρέφτη Bragg και αντανάκλαει το φως για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Το πλεονεκτήματα αυτής της δομής είναι ότι το gain medium βρίσκεται μεταξύ των δύο

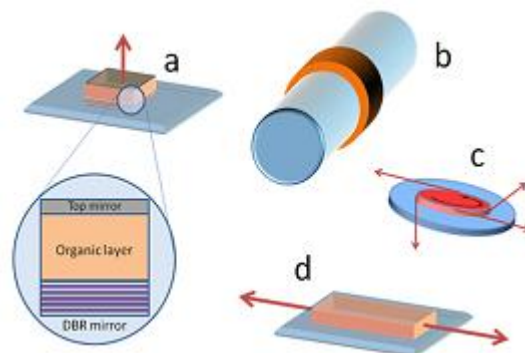
καθρεφτών και παραμένει χωρίς αυλακώσεις το οποίο περιορίζει της απώλειες που προκαλούνται από την σκέδαση.



Σχήμα 109: DFB δομή απευθείας χαραγμένη πάνω σε ένα φιλμ πολυμερούς. Εάν $\Lambda = \lambda / n_{eff}$ τότε η διαθλώμενη ακτίνα εκπέμπεται προς την κατεύθυνση κάθετα του επιπέδου που βρίσκεται το φιλμ.

Microcavities:

Άλλη μια φυσική διάταξη εμπνευσμένη από τα stacked oleds αποτελείται από ένα επίπεδο «sandwich» οργανικού υλικού μεταξύ 2 καθρεφτών για να σχηματιστεί μια μικρο-κοιλότητα Fabry-Perot στην κάθετη διεύθυνση. Ο άξονας του συντονιστή βρίσκεται παράλληλα στο επίπεδο του φιλμ. Αυτή ή αρχιτεκτονική έχει είδη επιτευχθεί επιτυχώς στα κρυσταλλικά laser στερεής κατάστασης και στις ανόργανες διόδους laser και ονομάζεται **VCSEL** (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers).



Σχήμα 110: Διάφοροι συντονιστές(resonators) που χρησιμοποιούνται στα οργανικά Laser a) Κάθετη μικροκοιλότητα Fabry-Perot b) Microring resonator c) Microdisc Resonator d) Planar Fabry-Perot waveguide

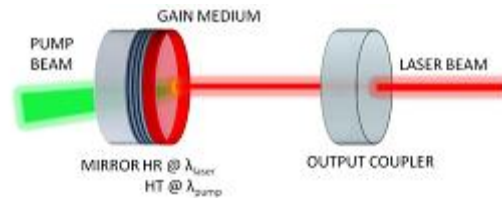
Microrings, Microdiscs και Microspheres

Η εύκολη επεξεργασία των οργανικών υλικών επιτρέπει την πραγματοποίηση νέων γεωμετριών που ήταν αδύνατο να επιτευχθούν από τους ανόργανους ημιαγωγούς. Το πρώτο παράδειγμα είναι ένα microring laser όπου το φιλμ πολυμερούς εναποτίθεται γύρω από μια οπτική ίνα ή ακόμα και γύρω από ένα μεταλλικό καλώδιο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και απλά βυθίζοντας την ίνα μέσα σε ένα διάλυμα πολυμερούς. Έτσι ο κυματοδηγός που δημιουργείται γύρω από την ίνα σχηματίζει μια μικροκοιλότητα δακτυλίου όπου το φως ανακλάται μέσα από ολικές εσωτερικές ανακλάσεις, στην διεπαφή

μεταξύ του πολυμερούς και του μέσου που το περιβάλλει. Καθώς η διάμετρος της ίνας είναι συνήθως γύρω στα αρκετά μικρόμετρα το φώς αναγκάζεται να ταξιδεύσει μέσα από ένα μακρύ μονοπάτι για να κάνει μια κυκλική διαδρομή. Σαν αποτέλεσμα να μπορούμε να επιτύχουμε πολύ μικρά thresholds με τέτοιες δομές. Η άντληση (pumping) σε αυτά τα laser μπορεί να γίνει εγκάρσια ή μέσω του πυρήνα της ίνας που οδηγεί σε ένα πιο ομοιόμορφο σχέδιο άντλησης. Με ένα παρόμοιο τρόπο τα microdisc lasers μπορούν να κατασκευαστούν με λιθογραφική σχεδίαση και χάραξη ενός οργανικού φιλμ, για να σχηματίσουμε κυκλικούς δίσκους με διάμετρο μερικών μικρομέτρων. Τέλος η διάταξη μικροσφαίρας είναι μια τριών διαστάσεων παραλλαγή των microdisc. Μπορεί να σχηματιστεί από υπέρθεση και τήξη πολλών microdiscs σε μία lyophobic επιφάνεια για σχηματιστούν σταγονίδια. Το κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω αρχιτεκτονικών είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μια ακατάστατη έξοδο λόγω του ότι το φώς εκπέμπεται προς όλες τις ακτινωτές κατευθύνσεις. Η ασυνήθιστη αυτή έξοδος μπορεί να προσαρμοστεί με το να προσαρμόσουμε κατάλληλα το σχήμα του συντονιστή.

OVESCOL concept laser:

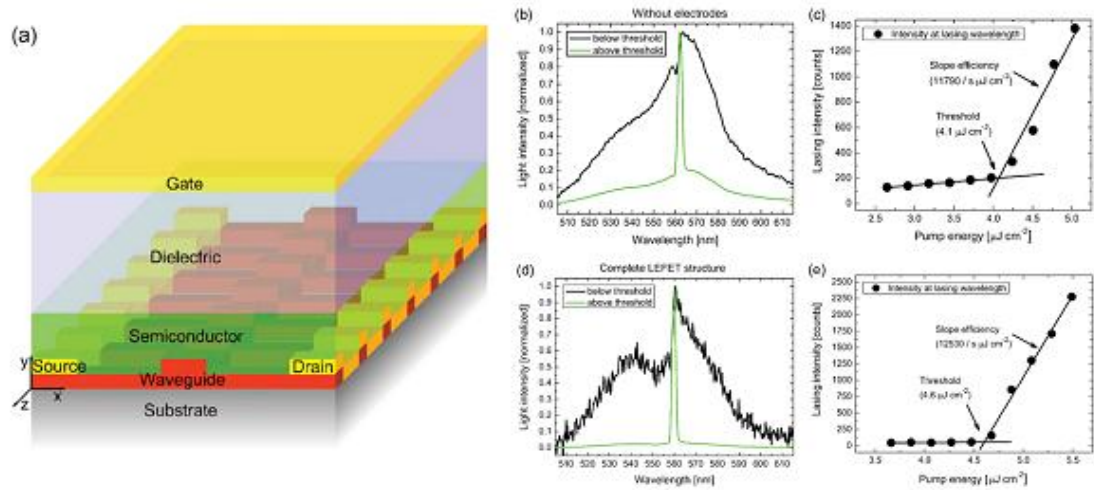
Ένα μεγάλο μειονέκτημα που έχουν τα DBR/DFB, microdisc/Ring και microcavity οργανικά λέιζερ είναι το αποκλίνων προφίλ της δέσμης εξόδου η οποία περιορίζει σημαντικά τις πιθανές εφαρμογές τέτοιων πηγών λέιζερ. Σε αντίθεση κυκλικές και με περιορισμένη διάθλαση ακτίνες μπορούν να επιτευχθούν με εξωτερικούς bulk resonators χρησιμοποιώντας dye-doped μπλοκ πολυμερών αλλά εις βάρος της φορητότητας (μεγαλύτερο μέγεθος) και με μακρύτερες και πιο περίπλοκες διαδικασίες παραγωγής σε σχέση με τα οργανικά λεπτά φιλμ. Μια προσφάτως αποδεδειγμένη στρατηγική για να επιτύχουμε μια κυκλική δέσμη εξόδου με μικρή περίθλαση από ένα οργανικό thin-film είναι η Vescol η οποία είναι το οργανικό αντίστοιχο της αρχιτεκτονικής Vecsel των ανόργανων ημιαγωγών. Η αρχιτεκτονική VESCOL αποτελείται από ένα επίπεδο καθρέφτη επικαλυμμένο με ένα λεπτό φιλμ οργανικού υλικού και ένα απομακρυσμένο κοίλο καθρέφτη για να κλείνει την κοιλότητα. Η μακροσκοπική κοιλότητα (έως και μερικά εκατοστά) καθορίζει την χωρική γεωμετρία του Laser. Επίσης αυτή η αρχιτεκτονική μας έχει οδηγήσει σε ρεκόρ απόδοσης οπτικής μετατροπής για τα thin-film οργανικά laser (έχει αναφερθεί περισσότερο από 50%) μαζί επίσης με αξιοσημείωτες ενέργειες εξόδου (>30μJ). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις σχετικά χαμηλές αποδόσεις που επιτυγχάνονται με τις DFB δομές (συνήθως λίγες ποσοστιαίες μονάδες).



Σχήμα 111: Σχηματική αναπαράσταση ενός VESCOL. Ο αριστερός καθρέφτης είναι εξαιρετικά αδιαφανής (HT-highly transparent) για το μήκος κύματος άντλησης και παράλληλα υψηλά ανακλαστικός (Highly Reflective) για την ακτινοβολία laser. Η ακτίνα της καμπυλότητα και η ανακλαστικότητα της εξόδου του ζεύκτη βελτιστοποιούνται για να παραγάγουν την υψηλότερη ενέργεια εξόδου σε ένα ενιαίο εγκάρσιο τρόπο λειτουργίας.

Προοπτικές για ηλεκτρική άντληση

Μετά την πρώτη οπτική άντληση ενός οργανικού ημιαγωγού στερεάς κατάστασης το 1996 μια ηλεκτρική άντληση ή με άλλα λόγια μια οργανική δίοδος laser έγινε ένα σημαντικό στόχος που άξιζε να ερευνηθεί. Η επίτευξη του θα είχε σαν αποτέλεσμα εξαιρετικά μικρά, συντονίσιμα, φθηνά και ευέλικτα λέιζερ. Μέχρι και σήμερα παραμένει ένας πολύ σημαντικός ερευνητικός τομέας χωρίς όμως να έχει αναφερθεί μια πραγματική οργανική δίοδος λέιζερ. Οι προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν για να πραγματοποιήσουμε ηλεκτρική άντληση μιας συσκευής οργανικού λέιζερ είναι πολυάριθμες και περίπλοκες. Παρόλα αυτά η επιστήμη έχει πολύ πιο καλύπτερη κατανόηση αυτού του τομέα από ότι έχει 15 χρόνια πριν. Οι σημαντικές ανακαλύψεις που έχουν γίνει την τελευταία 10ετία στην τεχνολογία των OLED σε όρους φωτεινότητας και απόδοσης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στα οργανικά λέιζερ. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ ενός OLED και ενός λέιζερ είναι ότι το lasing απαιτεί net gain (για παράδειγμα οπτική ενίσχυση που θα ξεπερνάει όλες τις απώλειες που συναντάει στο υλικό και στο περιβάλλον) ενώ η φθορίζουσα εκπομπή είναι ένα γραμμικό threshold-less φαινόμενο επειδή τα π-συζυγικά συστήματα έχουν μικρή διάρκεια ζωής διεγερμένης κατάστασης. Αυτό σημαίνει ότι θα απαιτείται ένας πολύ πιο μεγαλύτερος ρυθμός ανασύστασης εξιτονίων από ότι ένα στάνταρτ OLED. Ακόμα η ηλεκτρική οδήγηση της συσκευής, φέρνει επιπλέον απώλειες λόγω της παρουσίας μεταλλικών ηλεκτροδίων και λόγω της απορρόφησης αλλά και της απόσβεσης που αποδίδεται στους φορείς φορτίου (polarons) και στα τριπλά εξιτόνια που δημιουργούνται.



Σχήμα 112: α) LFET δομή που ενσωματώνει DFB αυλάκωση για lasing εφαρμογές. β,γ) Φασματικές και λέιζερ καμπύλες της δομής με και χωρίς ηλεκτρόδια (δ,ε) (πηγή: Henning Sirringhaus 2011)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο
Μεθόδοι Παραγωγής

Κεφάλαιο 4^ο Μέθοδοι παραγωγής

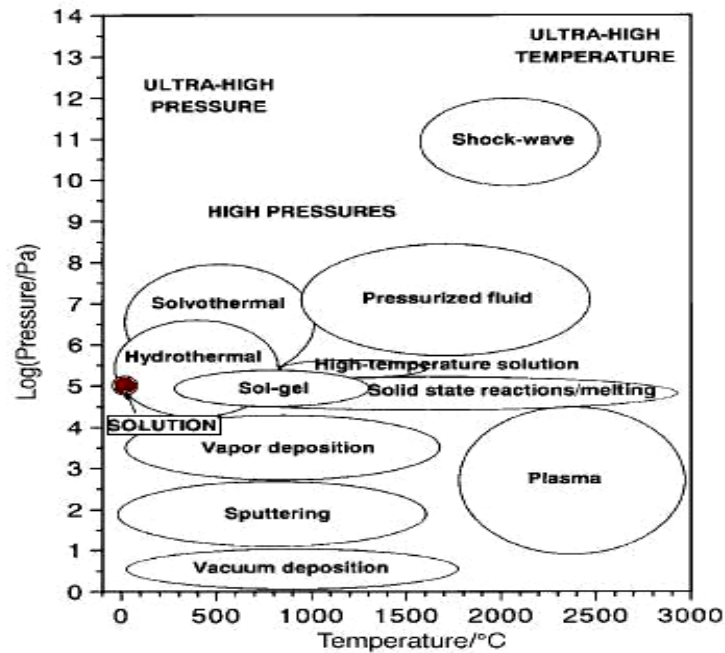
4.1 Γενικά για τις Μεθόδους Παραγωγής

Τα τυπωμένα ηλεκτρονικά είναι ένας τομέας όπου πολλές διαφορετικές αρχές συναντιούνται. Για παράδειγμα η δημιουργία εκτυπώσιμων μελανιών που συμπεριφέρονται σαν ημιαγωγοί, αγωγοί ή μονωτές απαιτεί γνώσεις χημείας και φυσικής. Παράλληλα η φυσική διαδικασία της εκτύπωσης αυτών των υλικών σε καθορισμένα ομοιογενή λεπτά φιλμ απαιτεί γνώσεις μηχανικής που χρησιμοποιείται στις εκτυπώσεις, και φυσικά ο σχεδιασμός λειτουργικών ηλεκτρονικών συσκευών απαιτεί ηλεκτρονικούς μηχανικούς.



Εικόνα 31: Τα ηλεκτρονικά συναντάνε τις τεχνολογίες εκτυπώσεων (πηγή: PolyIC)

Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα των αγώγιμων πολυμερών είναι η ποικιλία των μεθόδων κατασκευής που αυτά μπορούν να χρησιμοποιήσουν. Φυσικά είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε παραδοσιακές μεθόδους όπως κενού και λιθογραφίας. Η χρήση όμως αυτών απαιτεί χημική ή φυσική εναπόθεση ατμού και χάραξη με πλάσμα. Αυτές είναι κοστοβόρες και χρονοβόρες διαδικασίες που απαιτούν συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και υψηλού κενού. Αυτό αμέσως αναιρεί το μεγαλύτερο πλεονεκτήματα που έχουν τα οργανικά ηλεκτρονικά. Δηλαδή το χαμηλό κόστος. Άρα λοιπόν μας ενδιαφέρουν να χρησιμοποιήσουμε τεχνικές που έχουν χαμηλό κόστος χρήσης και παράλληλα να οδηγούν σε συσκευές, υψηλών επιδόσεων με καλή διάρκεια ζωής όπως το πολυπύθητο 10-10 για τα OPV (10% απόδοση, 10 χρόνια σταθερότητα)



Σχήμα 113: Σχηματικό διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας για διάφορες τεχνικές επεξεργασίας υλικών

Όπως βλέπουμε και από το παραπάνω διάγραμμα οι τεχνικές βασισμένες σε διαλύματα απαιτούν θερμοκρασίες δωματίου και κανονική ατμοσφαιρική πίεση. Για αυτό τον λόγο θεωρούνται εν δυνάμει φιλικές προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους.

Το πια τεχνική εκτύπωσης θα διαλέξουμε γίνεται κατά βάση:

- Των αναλύσεων τους (lateral resolution) ,
- Της ταχύτητα εκτύπωσης τους (throughput)
- Τις απαιτήσεις του εκάστου οργανικού υλικού και υποστρώματος.
- Το κόστος της κάθε τεχνικής

Επίσης για κάθε διαφορετική τεχνική θα πρέπει να δημιουργούμε και ένα διαφορετικό μελάνι. Παρόλο που το όραμα για την παραγωγή φθηνών πλαστικών ηλεκτρονικών βασίζεται κυρίως στις εκτυπώσεις R2R (Roll to Roll) που χρησιμοποιούνται σήμερα για την εκτύπωση εφημερίδων και περιοδικών , όπως αντιλαμβάνεται κανείς υπάρχουν πολύ διαφορετικές απαιτήσεις μεταξύ των εφημερίδων και των ηλεκτρονικών. Το πρόβλημα έγκειται στο ότι το τελικό προϊόν θα πρέπει να είναι ηλεκτρονικά λειτουργικό. Αυτό απαιτεί πλήρως ομογενή στρώματα (layers) με ηλεκτρονικά ενεργά υλικά , και αυτό κάτω από συγκεκριμένες διαστάσεις όπως πάχος , επιφάνεια , και μέγεθος διεπαφής. Ακόμα η διαμόρφωση και η εκτύπωση αυτών των στρωμάτων έχει πολύ υψηλές απαιτήσεις (π.χ υψηλή ανάλυση , την μέγιστη δυνατή καθαρότητα κ.τ.λ.) , έτσι ώστε να μπορούμε λαμβάνουμε υψηλή ηλεκτρονική λειτουργικότητα σε όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια. Εν αντιθέσει η μοναδική απαίτηση για

εκτύπωση εφημερίδων και περιοδικών , είναι οι άνθρωποι να είναι σε θέση να διαβάζουν το τυπωμένο κείμενο ή να μπορούν να βλέπουν τι είναι τυπωμένο πάνω σε μία εικόνα χωρίς ιδιαίτερες ανάγκες για ανάλυση και καθαρότητα υλικού.

Τέτοια ελαττώματα στον κόσμο των ηλεκτρονικών σε τέτοιου μεγέθους κλίμακες εκτυπώσεων αυτομάτως θα οδηγήσουν σε μη λειτουργικά τελικά προϊόντα. Για παράδειγμα αν προσπαθήσουμε να φτιάξουμε ένα RFID ακόμα και ένα μόνο τρανζίστορ από τις εκατοντάδες των transistor που είναι παρόν σε αυτό να μην λειτουργεί, θα οδηγήσουν σε ένα μη λειτουργικό τελικό προϊόν.

Στα τυπωμένα ηλεκτρονικά πολλαπλά λειτουργικά στρώματα χτίζονται το ένα πάνω στο άλλο. Κάθε στρώμα χρειάζεται να τοποθετηθεί σε μια συγκεκριμένη δομή πάνω από κάποιο άλλο . Για παράδειγμα ένα ηλεκτρόδιο πύλης σε ένα FET χρειάζεται να τοποθετηθεί μεταξύ της πηγής και του απαγωγού(drain). Αν το ηλεκτρόδιο της πύλης τοποθετηθεί κακά τότε η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου πάνω στο κανάλι δεν θα είναι η βέλτιστη δυνατή και έτσι η απόδοση της συσκευής θα μειωθεί. Η αποκαλούμενη «εγγραφή» που απαιτείται για την εκτύπωση roll to roll είναι πολύ πιο αυστηρή για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά. Η θερμική επεξεργασία μίας εκτυπωμένης συσκευής μπορεί να προκαλέσει το υπόστρωμα και όλα τα στρώματα να συρρικνωθούν και ίσως να επηρεάσει την εγγραφή πάνω στο υλικό προκαλώντας ακόμα πιο πολύπλοκη παραγωγή.

Αν λάβουμε στα υπόψη μας ένα εκτυπώσιμο μελάνι θα πρέπει να διαλέξουμε επίσης ένα διαλύτη της επιλογής μας ώστε να μπορέσουμε να λάβουμε ένα ομογενές τυπωμένο φιλμ. Επίσης η συγκέντρωση του υλικού στο μελάνι θα πρέπει να είναι ακριβώς η αναγκαία ώστε να βεβαιωθούμε ότι επιτυγχάνεται ακριβώς το πάχος του φιλμ που επιθυμούμε μετά την εκτύπωση. Μια πάρα πολύ υψηλή συγκέντρωση μπορεί να οδηγήσει σε φράξιμο των υλικών μέσα στην κεφαλή εκτύπωσης (inkjet printing) η αλλιώς συγκέντρωση παραπανίσιου υλικού πάνω στον κύλινδρο (π.χ flexography , gravure).

Η πλήρης ανάλυση όλων των τεχνολογικών προβληματισμών που προκύπτουν από την δημιουργία ηλεκτρονικών μέσων τεχνικών εκτύπωσης , ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας πτυχιακής εργασίας αλλά αποτελεί μια γενική διαπίστωση ότι έχει απαίτηση πολύ υψηλών στάνταρντ. Λόγω αυτών των προβληματισμών και περιορισμών , το κόστος παραγωγής των εν δυνάμει φτηνών οργανικών ηλεκτρονικών παραμένει ακόμα σχετικά υψηλό , κάτι που οδηγεί παράλληλα σε καθυστερήσεις στην εμπορική τους εκμετάλλευση .

4.2 Υλικά

Ένα μεγάλο κομμάτι που απασχολεί την παραγωγή των τυπωμένων ηλεκτρονικών είναι τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι συμβατά μεταξύ τους, δηλαδή να μην αλληλοκαταστρέφει το ένα το άλλο και να πληρούν όλες τις προδιαγραφές που έχουμε θέσει (π.χ αγωγιμότητα, χρόνος ζωής). Τα υλικά που χρησιμοποιούμε τα χωρίζουμε σε 3 κύριες κατηγορίες

- Αγωγούς
- Ημιαγωγούς
- Διηλεκτρικά

Τέλος θα πρέπει να κατανοήσουμε ότι τα υλικά αυτά απαιτούν πολλές δοκιμές και έρευνα πριν βρουν το δρόμο τους στην παραγωγική διαδικασία καθώς υπάρχει ένα τεράστιο χάσμα μεταξύ των οργανικών συσκευών που κατασκευάζονται σε εργαστηριακές συνθήκες (καθαρό περιβάλλον, μικρή κλίμακα) και στην τελική παραγωγική διαδικασία που εκτελείται σε διαστάσεις πολύ μεγαλύτερης κλίμακας και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η μεγαλύτερη πρόκληση των τυπωμένων ηλεκτρονικών να είναι η παραγωγή μεγάλης κλίμακας.



Εικόνα 32: Silver 30SN screen printing ink

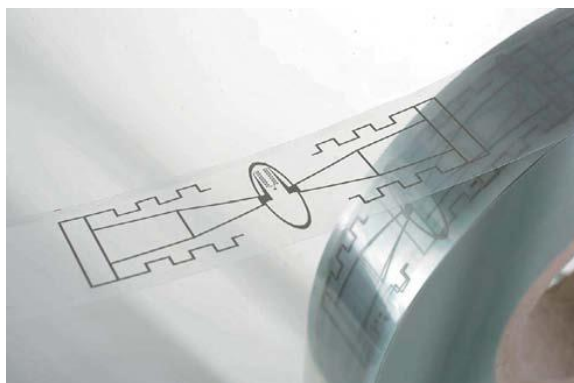
4.2.1 Αγωγοί

Οι αγωγοί έχουν ορισμένες απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται. Αν πάρουμε σαν παράδειγμα τα ηλεκτρόδια ενός OFET το work function του ηλεκτροδίου θα πρέπει να είναι κατάλληλο για έκχυση είτε οπών (p-type) είτε ηλεκτρονίων (n-type) στο ημιαγώγιμο στρώμα. Εξίσου σημαντικό για την σωστή έκχυση φορέων φορτίου είναι η διεπαφή μεταξύ του αγωγού και του ημιαγωγού η οποία θα πρέπει να είναι όσο το πιο δυνατόν καθορισμένη. Πέρα από αυτό μας ενδιαφέρει η δυνατότητα εκτύπωσης του αγωγού και όχι της εναπόθεσης του με κενό (λόγω κόστους) θα πρέπει να εξακολουθεί να δίνει στο ηλεκτρόδιο επαρκή αγωγιμότητα και σταθερότητα. Σήμερα επεξεργάσιμους αγωγούς υπό μορφή διαλύματος μπορούμε να τους βρούμε σε 3 κατηγορίες:

- Μέταλλα (metals)
- Οξείδια μετάλλων(metal oxides)
- Οργανικά υλικά

Τα τυπωμένα μέταλλα τα οποία τα οποία τα συναντάμε κυρίως σαν ηλεκτρόδια ή στις κεραίες των RFID αποκτούνται κυρίως από particle-based μελανιών. Στην αγορά είναι εμπορικά διαθέσιμα αργυρά ή χρυσά σωματιδιακά μελάνια. Ο χρόνος που χρειάζεται για να είναι σε στερεά κατάσταση τα μελάνια αυτά μετά την εκτύπωση είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων. Επίσης για την ανάγκη μας σε αγωγούς υπό μορφή διαλύματος χρησιμοποιούμε μελάνια πρόδρομων μετάλλων τα οποία περιέχουν άτομα μετάλλων αναμιγμένα με οργανικές ενώσεις. Μελάνια πρόδρομων μετάλλων, τα οποία περιέχουν άτομα μετάλλων μαζί με οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται επίσης για την εναπόθεση αγωγών υπό μορφή διαλύματος.

Όπως και με τα μεταλλικά σωματίδια ή νιφάδες, μια θερμική επεξεργασία είναι απαραίτητη για να μπορέσουμε να αποκτήσουμε υψηλά αγωγή μεταλλικά φιλμ. Τα μεταλλικά σωματίδια πρέπει να είναι μαζί, ενώ για την περίπτωση των μεταλλικών πρόδρομων οι «μονωτικές» οργανικές ενώσεις πρέπει να απομακρυνθούν. Αυτό όμως μας δημιουργεί το περιορισμό ότι για την περίπτωση που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε εύκαμπτα υποστρώματα δεν μπορεί η θερμική επεξεργασία να ξεπερνά τους 150° C.



Εικόνα 33: Τυπωμένη κεραία RFID

Το πιο γνωστό μας παράδειγμα αγωγίμων οξειδίων μετάλλου είναι το ITO (Indium Tin Oxide). Υποστρώματα με έτοιμες στρώσεις ITO χρησιμοποιούνται κατά κόρον για ερευνητικούς σκοπούς π.χ στην κατασκευή ηλιακών κυψελών και Oled. Αυτά τα προκατασκευασμένα υποστρώματα κατασκευάζονται με Sputtering τεχνικές η οποία απαιτεί επιπλέον επεξεργασία χάραξης και λιθογραφίας. Τα υποστρώματα ITO παρουσιάζουν γενικά μια επιφανειακή τραχύτητα σε νανομετρικό επίπεδο και κάποιες κορυφές (Spikes). Αυτές οι αιχμές συνήθως είναι υψηλότερες από το πάχος των στρωμάτων ITO που έχουν εναποτεθεί, αυξάνοντας έτσι την διαρροή ρεύματος και τον κίνδυνο

βραχυκυκλωμάτων. Για αυτό το λόγο συνήθως τα ITO layers στιλβώνονται ώστε να αφαιρεθούν αυτές οι αιχμές. Βέβαια αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το κόστος άλλης μιας χρονοβόρας διαδικασίας .



Εικόνα 34: ITO nanopowder της EVONIK.

Χρησιμοποιώντας νανοσκόνες από ITO μπορούμε να δημιουργήσουμε εκτυπώσιμα μελάνια για την κατασκευή διάφανων ηλεκτροδίων ITO. Μετά την εναπόθεση των μελανιών ένα ακόμα στάδιο επεξεργασίας εισέρχεται ώστε να μπορέσουμε να βελτιώσουμε την αντίσταση του film προς τα κάτω στα περίπου $100 \Omega/\text{sq}$, το οποίο όμως δεν αναμιγνύει παραπάνω ακριβές τεχνικές όπως λιθογραφία , χάραξη ή περαιτέρω στιλβωση. Η τραχύτητα της επιφάνειας βρίσκεται μεταξύ των 10-15 nm για ένα φιλμ πάχους 800nm αλλά σε αντίθεση με το sputtered ITO δεν βρίσκουμε αιχμές πάνω στην επιφάνεια. Άλλο ένα πλεονέκτημα των ITO υπό μορφή διαλύματος σε σχέση με τα Sputtered ITO είναι ότι σπαταλούν λιγότερο Ινδίο κάτι που συνεισφέρει στην μείωση του κόστους αφού αποτελεί ένα πάρα πολύ ακριβό μέταλλο. Παρόλα αυτά γίνονται έρευνες για φτηνότερα εναλλακτικά διάφανα οξειδία για την αγορά των τυπωμένων ηλεκτρονικών.

Αγώγιμα πολυμερή όπως το εμπορικά διαθέσιμο PEDOT:PSS είναι η τρίτη κλάση εκτυπώσιμων αγωγών. Παρόλα αυτά η αγωγιμότητα τους (μέγιστη 500S/Cm για το PEDOT:PSS είναι αρκετές τάξεις μικρότερη από την αγωγιμότητα των μετάλλων.

Τα πλεονεκτήματα των PEDOT:PSS είναι:

- η διαφάνεια τους
- η ευκαμψία τους
- και η χαμηλή θερμοκρασία μετά-επεξεργασίας.

Επίσης είναι σημαντικό ότι για την θερμική επεξεργασία απαιτείται η αφαίρεση μόνο του εναπομείναντος διαλύτη χωρίς καμία περαιτέρω επεξεργασία.

4.2.2 Διηλεκτρικά

Σε γενικές γραμμές ένα διηλεκτρικό θα πρέπει να έχει μια υψηλή διηλεκτρική αντοχή. Για τις συσκευές TFT μια υψηλή χωρητικότητα C_i είναι επίσης υψηλής σημασίας. Αυτό σημαίνει ότι για μια συσκευή FET για χαμηλότερη τάση πύλης, μπορούμε να επάγουμε υψηλότερη πυκνότητα φορτίου και η τάση κατωφλίου της συσκευής να μειωθεί. Μια υψηλή χωρητικότητα μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ένα high-k υλικό, δηλαδή ένα υλικό με υψηλή διηλεκτρική σταθερά. Η χωρητικότητα επίσης αυξάνεται εάν το πάχος του διηλεκτρικού μειωθεί. Παρόλα αυτά πρέπει να υπάρχει μέριμνα έτσι ώστε το φιλμ να μην γίνει πολύ λεπτό με αποτέλεσμα να προκύπτουν βραχυκυκλώματα. Αντιλαμβανόμαστε ότι η ανάπτυξη κατάλληλων διηλεκτρικών για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά αποτελεί ένα σημαντικό ερευνητικό πεδίο για την επιστήμη των υλικών (material science) και της φυσικής συσκευών (device physics).

Θερμικά αναπτυγμένα SiO_2 πάνω σε ένα πλακίδιο πυριτίου χρησιμοποιούνται συχνά σαν ένα βολικό διηλεκτρικό αλλά αυτό δεν είναι δυνατό για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα. Αντί αυτού κάνουμε χρήση διηλεκτρικών πολυμερών υπό μορφή διαλύματος όπως το PVP, PET, PP ή το πολύ ευρέως χρησιμοποιούμενο PMMA. Ειδικά το PMMA με την άριστη διαλυτότητα του σε μεγάλη ποικιλία διαλυμάτων και τις εξαιρετικές δυνατότητες επεξεργασίας του το έχουν καταστήσει το σαν ένα πρότυπο στον τομέα. Ακόμα λόγω του μεγάλου εύρους των διαλυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί του καθίσταται πολύ κατάλληλο για πολυστρωματικές συσκευές στις οποίες τα στρώματα τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο μέσω διαλύματος. Είναι εξαιρετικής σημασίας ότι η εναπόθεση μέσω διαλύματος ενός στρώματος πάνω σε ένα άλλο δεν διαλύει το προηγούμενο. Η ειδική υψηλή αντίσταση του PMMA της τάξεως των $10^{15} \Omega/\text{cm}$ διασφαλίζει ένα χαμηλό ρεύμα διαρροής μέσα από το διηλεκτρικό. Η διηλεκτρική σταθερά του PMMA είναι περίπου 3.0 στα 100KHz σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης δεν είναι πολύ υγροσκοπικό (0.3% w νερού λαμβάνεται από ένα φιλμ PMMA). Έτσι η διηλεκτρική του σταθερά δεν αλλάζει κατά την πάροδο του χρόνου λόγω παρακράτησης νερού, διασφαλίζοντας μια σταθερή απόδοση της συσκευής. Επειδή τα φιλμ PMMA είναι άμορφα, αυτό σημαίνει ότι οι κρυσταλλικές περιοχές είναι απύσες, διασφαλίζοντας έτσι μια ομογενή πυκνότητα φιλμ και ένα ομοιογενή δείκτη διάθλασης.

Τα διηλεκτρικά δεν θα πρέπει να θεωρούνται δεδομένα. Για κάθε ημιαγωγικό υλικό που χρησιμοποιούμε έχουμε και διαφορετική συμπεριφορά από τους μονωτές και κάποιος από αυτούς θα συμπεριφέρεται καλύτερα από τον άλλο. Καταλήγοντας τα διηλεκτρικά και οι ημιαγωγοί δεν κατασκευάζονται ξεχωριστά. Αντιθέτως είναι ο συνδυασμός αυτών των δύο υλικών που θα καθορίσει τις τελικές ιδιότητες και επιδόσεις της συσκευής. Για τα διηλεκτρικά η επιλογή διαλύματος είναι επίσης υψίστης σημασίας για

μια ικανοποιητική μορφολογία φιλμ. Το φιλμ θα πρέπει να ομογενές χωρίς οπές και πρέπει να έχει μια ομαλή καθορισμένη επιφάνεια. Η διεπαφή επίσης παίζει πολύ σημαντική σημασία καθώς είναι αυτή μεταξύ του διηλεκτρικού και του ημιαγωγού στην οποία γίνεται η μεταφορά φορτίου σε ένα FET. Οι ατέλειες πρέπει να κρατούνται σε ένα ελάχιστο από την στιγμή που οι ατέλειες αποτελούν περιοχές παγίδων για τα φορτία, και οι παγίδες προκαλούν υστέρηση, δηλαδή μια διαφορά στο ρεύμα της συσκευής μεταξύ εναλλαγής τάσης. Αυτή η υστέρηση κάποιες φορές μπορούμε να την εκμεταλλευτούμε σε μια συσκευή μνήμης αλλά όχι για τα FET και για αυτό θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρή.

4.2.3 Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί έρχονται σε δύο διαφορετικές κλάσεις:

- οργανικούς(μόρια με βάση τον άνθρακα)
- ανοργανικούς(ανοργανικές ενώσεις)

Και οι δυο έχουν τα πλεονεκτήματα τους και τα μειονεκτήματα τους. Πολλές ερευνητικές ομάδες προσπαθούν να συνδυάσουν και τα δύο υλικά πάνω σε υβριδικές συσκευές προσπαθώντας έτσι να φέρουν το καλύτερο από δύο κόσμους μαζί.

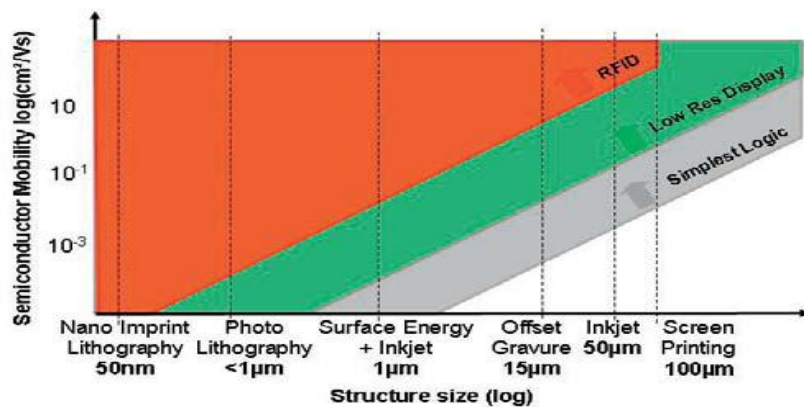
Τα ανόργανα υλικά έχουν γενικά ανώτερη περιβαλλοντική σταθερότητα και επιδόσεις (ευκινησία φορέων φορτίου)

Τα οργανικά υλικά από την άλλη έχουν καλύτερη επεξεργασιμότητα και καλύτερες φυσικές ιδιότητες (π.χ αντοχή) και μπορούν να παραχθούν πιο εύκολα με χημικές διαδικασίες.

Παρόλα αυτά για όλα τα ημιαγώγιμα υλικά υπάρχει απαίτηση για υψηλή καθαρότητα. Όπως προαναφέραμε οποιοσδήποτε ατέλειες η ακαθαρσίες μπορούν να παγιδεύσουν φορείς φορτίου η να διαταράξουν τον προσανατολισμό του φιλμ μειώνοντας έτσι την μεταφορά φορτίου στο ενεργό στρώμα. Ακόμα παραπέρα το υλικό πρέπει να είναι περιβαλλοντικά σταθερό, που σημαίνει καμία εναλλαγή εάν θερμανθεί ή ακτινοβοληθεί και φυσικά καμία ευαισθησία ως προς την οξείδωση πάνω στο υγρό οξυγόνο.

Όσο υψηλότερη είναι η ευκινησία των φορέων φορτίου του ημιαγωγού τόσο χαμηλότερη είναι η απαίτηση για υψηλή ανάλυση από τις μεθόδους εκτύπωσης. Οι απαιτήσεις για την απλούστερη λογική συσκευή, π.χ ενός ταλαντωτή των 10Hz έχουν είδη καλυφθεί από την τωρινή τεχνολογία (απαιτούμενη ευκινησία φορτίου $0.1-1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), όμως για μία χαμηλής ανάλυσης οθόνη (100 γραμμές, 10Hz) ακόμα και η «υψηλή ανάλυση» των εκτυπωτών inkjet μετά βίας αρκεί. Οι απαιτήσεις για τις ετικέτες RFID (13.56 MHz, 128 KHz συχνότητα διαμόρφωσης) είναι ακόμα πιο αυστηρές. Καταλήγουμε ότι υπάρχει υψηλή απαίτηση για τεχνολογίες ακόμα υψηλότερης ανάλυσης καθώς και επίσης για οργανικούς ημιαγωγούς με υψηλότερες ευκινησίες φορτίου.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει με λεπτομέρεια τις απαιτήσεις για ευκινησία φορέων ως προς την ανάλυση των σχετικών τεχνολογιών εκτύπωσης μορφοποίησης.



Σχήμα 114: Ευκινησία φορέων φορτίου του ημιαγωγού και τεχνικές εκτύπωσης και απαιτήσεις ανάλυσης για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά.

4.2.4 Οργανικοί Ημιαγωγοί

Τα πολυμερή είναι κυρίως γνωστά για την χρήση τους σαν ηλεκτρικοί μονωτές αλλά από την στιγμή της ανακάλυψης της μεταφοράς φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς το 1970 από τον Heeger, MacDiarmid και Shirakawa μια τεράστια έρευνα σε αυτά τα συζευγμένα μόρια έχει πάρει μέρος. Το σύνολο των οργανικών ημιαγωγών είναι κατάλληλο για μεταφορά οπών (p-type). Δυστυχώς όμως οι n-type ημιαγωγοί τείνουν να έχουν προβλήματα σταθερότητας στο περιβάλλον. Παρόλα αυτά, η σταθερότητα των n-type οργανικών ημιαγωγών έχει βελτιωθεί από χημική τροποποίηση κυρίως των perylene-based μορίων.

Τα οργανικά p-type υλικά για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά μπορούν να χωρισθούν σε δύο κύριες κατηγορίες.

- Πολυμερή
- Μικρά μόρια

Αυτές οι δύο κλάσεις υλικών έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες οδηγώντας σε διαφορές στην απόδοση και την επεξεργασιμότητα.

Τα μικρά μόρια σε γενικές γραμμές έχουν καλύτερη απόδοση στα FET από ότι τα πολυμερή επειδή είναι κρυσταλλικά κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα ημιαγωγιμα φιλμ υψηλής τάξεως. Η ευκινησία των φορέων φορτίου είναι κυρίως περιορισμένη από τα όρια των κόκκων (που έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία φραγμών στα ηλεκτρόδια). Τα πολυμερή από την άλλη μεριά είναι ημικρυσταλλικά και οι ευκινησία των φορέων φορτίου περιορίζεται από άμορφους τομείς του υλικού. Αυτή την περίοδο συζευγμένα οργανικά μόρια εφαρμόζονται κυρίως σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) οργανικές ηλιακές κυψέλες (OPVC) και οργανικά FET (OFET). Για αποτελεσματικά field effect transistor μία υψηλή ευκινησία των φορέων φορτίου αποτελεί το κλειδί. Για να ανταγωνιστούν το άμορφο

πυρίτιο απαιτείται μια ευκινησία της τάξεως των $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ και πάνω, αν και για κάποιες εφαρμογές όπως electrophoretic displays υλικά με χαμηλότερες ευκινησίες της τάξεως των $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ μπορούν να είναι αρκετές.

4.3 Τεχνολογίες

Όπως προαναφέραμε υπάρχουν πάρα πολλές μέθοδοι παρασκευής οργανικών ηλεκτρονικών. Κυριότερες εκ των οποίων είναι:

1) Vacuum Deposition Techniques

2) Printing Techniques

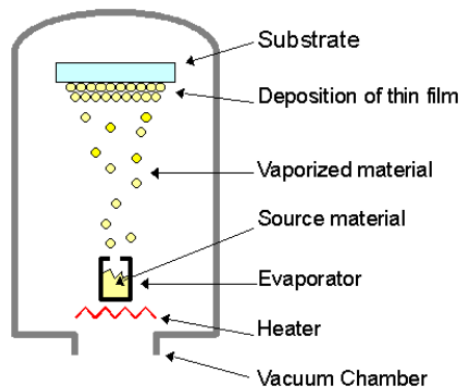
- Ink-Jet Printing
- Screen Printing
- Gravure Printing
- Flexographic printing

3) Coating Techniques

- Spin Coating
- Knife coating
- Slot die coating
- Slide Coating
- Curtain Coating
- Doctor Blade
- Spraying Coating

4.3.1 Εναπόθεση σε κενό

Πολλά οργανικά υλικά μπορούν να εξατμιστούν θερμαίνοντας τα υπό συνθήκες κενού και να σχηματίσουν λεπτά φιλμ από την συμπύκνωση των ατμών αυτών πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι μπορούμε να ελέγξουμε το πάχος του εναποτιθέμενου στρώματος ακόμα και σε νανομετρικό επίπεδο. Παρόλο που αυτή η τεχνική συναντάται πολύ στην βιομηχανία για τους ανοργανικούς ημιαγωγούς, για τους οργανικούς συνήθως αποφεύγεται και χρησιμοποιείται κατά κόρον ακαδημαϊκά για έρευνα. Η εναπόθεση κενού αποτελεί μια πολύ ακριβή τεχνική για να χρησιμοποιηθεί για τα «φτηνά» οργανικά ηλεκτρονικά.



Σχήμα 115:Εναπόθεση κενού

4.3.2 Εκτύπωση

4.3.2.1 Inkjet Printing

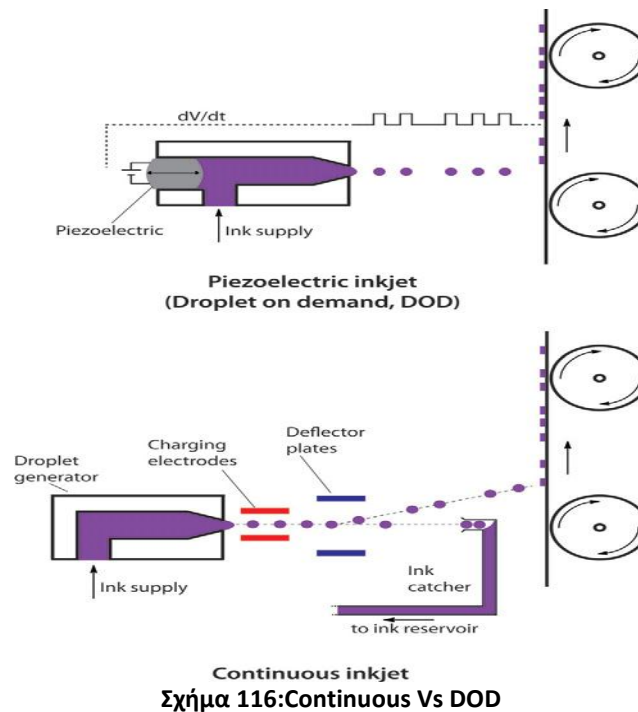
Οι τεχνολογίες Inkjet κερδίζουν συνεχώς την προσοχή τελευταία λόγω των μοναδικών τους χαρακτηριστικών όπως:

- Απλότητα στην κατασκευή,
- Συμβατότητα με πολλά διαφορετικά υποστρώματα
- Κατασκευή χωρίς χρήση μάσκας
- Κατασκευή χωρίς να γίνεται επαφή με την συσκευή
- Επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Χαμηλό κόστος

Αποτελεί μια τεχνολογία οικεία καθώς χρησιμοποιείται σχεδόν σε κάθε σπίτι και γραφείο για μεταφορά δεδομένων από τους υπολογιστές μας στο χαρτί. Η ίδια τεχνολογία με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εναπόθεση πολυμερών υπό μορφή διαλύματος ή μελανιών νανοσωματιδίων πάνω σε διάφορα υποστρώματα π.χ γυαλί, πλαστικά, ακόμα και σε χαρτί. Σε γενικές γραμμές οι εκτυπωτές inkjet μπορούν να διαχωριστούν σε δύο γκρουπ:

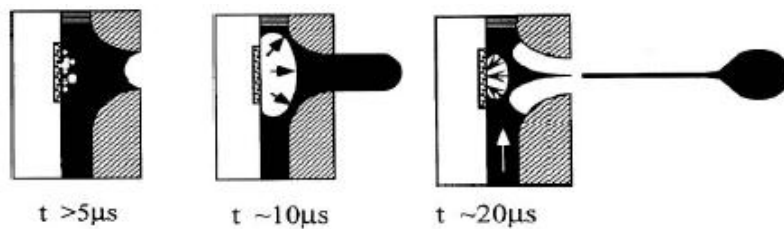
- continuous,
- drop on demand

Στους εκτυπωτές συνεχής ροής το μελάνι αντλείται μέσα από ένα ακροφύσιο και η σχηματισμένη jet ροή εκτρέπεται από ηλεκτροστατικές πλάκες στο υλικό μας η σε μια δεξαμενή για επανακυκλοφορία. Σήμερα οι περισσότεροι εκτυπωτές inkjet βασίζονται στην τεχνική drop-on-demand. Η τεχνική αυτή παρέχει μικρότερα σταγονίδια και μεγαλύτερη ακρίβεια εναπόθεσης σε σύγκριση με τους εκτυπωτές συνεχής ροής. Σε αυτή την περίπτωση ένας παλμός δημιουργεί μία σταγόνα μελανιού είτε θερμικά είναι πιεζοηλεκτρικά.



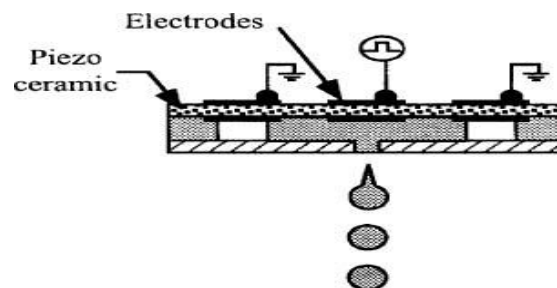
Σχήμα 116: Continuous Vs DOD

Στην παρακάτω εικόνα μια θερμαινόμενη πλάκα προκαλεί μία φούσκα ατμού η οποία σπρώχνει το μελάνι έξω από το ακροφύσιο. Ο συνολικός χρόνος εκτόξευσης είναι μερικά microsecond και η θερμοκρασία της πλάκας μπορεί να φτάσει περίπου τους 300^ο κελσίου κατά την εκτόξευση.



Σχήμα 117: Σχηματισμός σταγόνας από ένα θερμικό εκτυπωτή inkjet

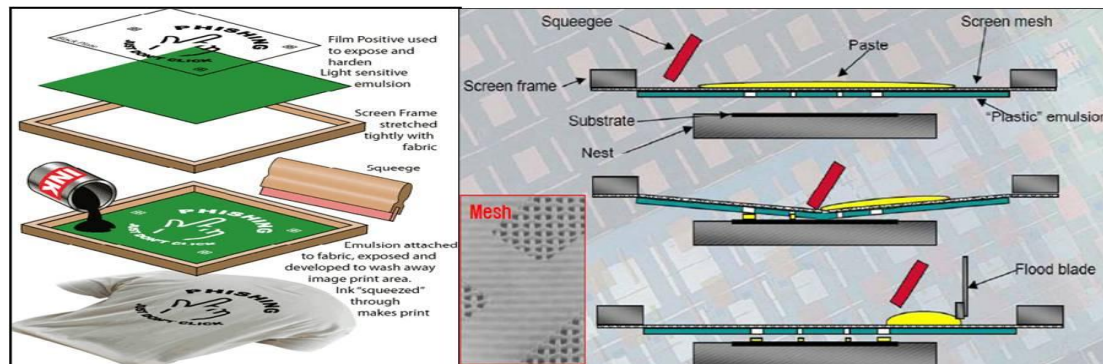
Τέλος έχουμε το σχηματικό διάγραμμα μια shear πιεζοηλεκτρικής κεφαλής εκτύπωσης. Σε αυτού του είδους την κεφαλή ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε ένα piezoceramic actuator προκαλώντας παραμόρφωση και για αυτό το λόγο το μελάνι εξέρχεται από το στόμιο.



Σχήμα 118: Σχεδίαση Shear Mode

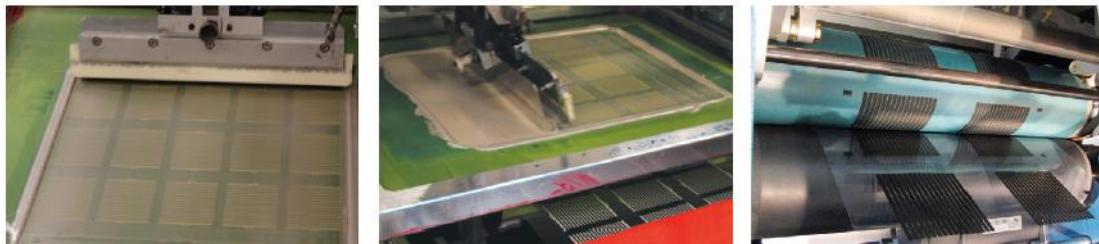
4.3.2.2 Screen Printing

Αποτελεί μια απλή και περιβαλλοντικά φιλική τεχνική για εναπόθεση κεραμικών και πολυμερικών μελανιών. Σε γενικές γραμμές χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγώγιμων συνδέσεων μεταξύ των ηλεκτρονικών στοιχείων σε μια κυκλωματική πλακέτα. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την κίνηση μιας λεπίδας κατά μήκος ενός πλέγματος. Η λεπίδα σπρώχνει το μελάνι κατά μήκος τους πλέγματος το οποίο είναι διαμορφωμένο όπως εμείς επιθυμούμε.



Σχήμα 119:Απεικόνιση της Screen Printing Process

Συνήθως η μέθοδος screen printing μας δίνει παχιά στρώματα υλικού κάτι το οποίο τα καθιστά κατάλληλα για εκτυπώσεις π.χ ηλεκτροδίων όπου έχουμε ανάγκη για μεγάλες αγωγιμότητες. Τα πάχος συνήθως κυμαίνεται από τα 10-500 micron.

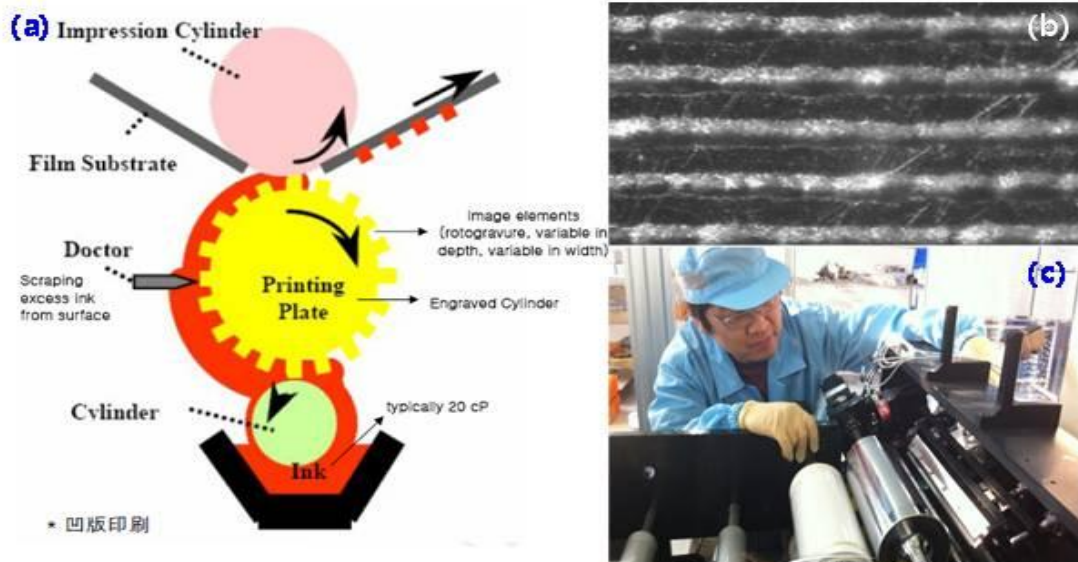


Εικόνα 35:Flat bed Screen Printing ασημένια πάστας (αριστερά,κέντρο).Rotary Screen Printing(Δεξιά)

4.3.2.3 Gravure Printing

Αποτελεί συνηθισμένη μέθοδο για την εκτύπωση περιοδικών και εφημερίδων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μεταφορά του μελανιού από μικροσκοπικές χαραγμένες κοιλότητες οι οποίες σχηματίζουν το επιθυμητό σχέδιο πάνω σε ένα υπόστρωμα. Κάνει χρήση 2 ή μερικές φορές 3 κυλίνδρων εκ των οποίων ο ένας βυθίζεται μέσα σε μια δεξαμενή που περιέχει το οργανικό μελάνι, ο μεσαίος κάνει την αποτύπωση/χάραξη πάνω στο υπόστρωμα. (Coating Cylinder) και ο τρίτος είναι αυτός που οδηγεί το υπόστρωμα πάνω στο κύλινδρο χάραξης. Εδώ να σημειώσουμε ότι το παραπανίσιο μελάνι αφαιρείται μέσω μιας λεπίδας πριν εναποτεθεί στο υπόστρωμα. Ο κύλινδρος χάραξης είναι επικαλυμμένος με ένα στρώμα λάστιχου. Το λάστιχο αυτό είναι χαραγμένο σύμφωνα με το σχέδιο που θέλουμε να

τυπώσουμε. Το πρόβλημα αυτής της τεχνικής είναι ότι όταν θέλουμε να κάνουμε έστω και μια μικρή αλλαγή στην σχεδίαση μας πρέπει να κάνουμε χάραξη σε νέους κυλίνδρους κάτι το οποίο είναι εξαιρετικά κοστοβόρο. Το χαρακτηριστικό της βαθυτυπίας (Gravure Printing) είναι ότι λειτουργεί πολύ καλά σε διαλύματα χαμηλού ιξώδους και η ταχύτητα εκτύπωσης κυμαίνεται από 1-10m/Sec, δηλαδή εξαιρετικά γρήγορα.

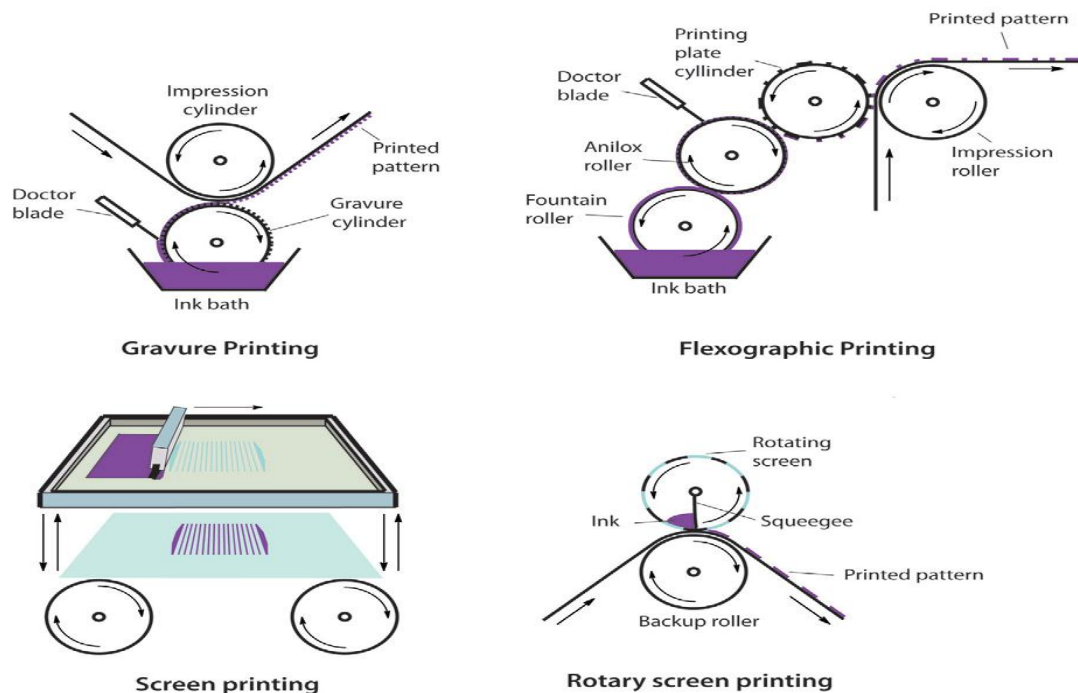


Εικόνα 36: Gravure Printing

4.3.2.4 Flexographic printing

Η φλεξογραφία είναι μια τεχνολογία R2R που διαφέρει από την βαθυτυπία κυρίως στο πώς μεταφέρεται το μελάνι. Στην φλεξογραφία το fountain roller μεταφέρει το μελάνι που βρίσκεται σε μία δεξαμενή στον δεύτερο κύλινδρο (Anilox Roller). Ο δεύτερος κύλινδρος είναι αυτός που κάνει την φλεξογραφία να διαφέρει. Μετράει την προκαθορισμένη ποσότητα μελανιού έτσι ώστε να μεταφέρει ένα ομοιόμορφο πάχος μελανιού. Αυτό το επιτυγχάνει με την χάραξη μικρών κυττάρων πάνω του, τα οποία μπορούν να μεταφέρουν μία συγκεκριμένη ποσότητα μελανιού και τα οποία συνήθως μπορούμε να τα δούμε μόνο με μικροσκόπιο. Ο επόμενος κύλινδρος (plate cylinder) είναι επικαλυμμένος από ένα μαλακό εύκαμπτο λάστιχο και όπως και στην βαθυτυπία πάνω στο λάστιχο αυτό χαράζεται το επιθυμητό σχέδιο. Τέλος ο 4^{ος} και τελευταίος κύλινδρος (impression cylinder) εφαρμόζει πίεση στον 3^ο κύλινδρο ώστε να μπορεί να αποτυπωθεί το σχέδιο του πάνω στο υπόστρωμα.

Printing Techniques

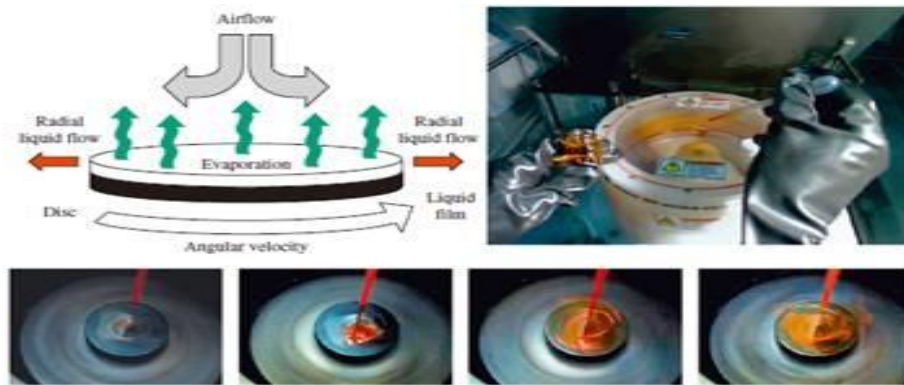


Σχήμα 120: Διαφορές μεταξύ Gravure Printing , Flexographic Printing , Screen Printing και Rotary Screen Printing

4.3.3 Coating

4.3.3.1 Spin Coating

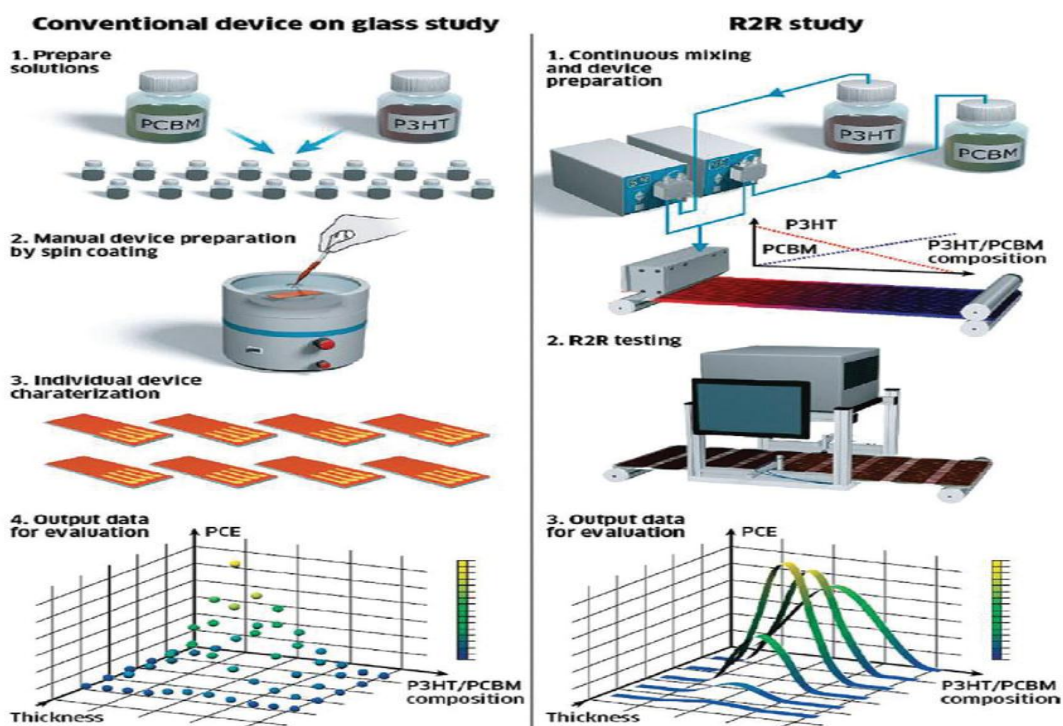
Θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους τρόπους για την δημιουργία λεπτών φιλμ πάνω σε επίπεδα υποστρώματα σε μικροκατασκευές. Η ευκολία χρήσης του το καθιστά την κύρια τεχνική των ερευνητών για δημιουργία και έλεγχο νέων πειραματικών συσκευών. Στην τεχνική αυτή μια ποσότητα διαλύματος τοποθετείται πάνω στο κέντρο ενός υποστρώματος. Εν συνεχεία περιστρέφουμε το υπόστρωμα σε υψηλή ταχύτητα ώστε να εξαπλώσουμε το διάλυμα ομοιόμορφα μέσω της φυγόκεντρης δύναμης. Το μηχάνημα που χρησιμοποιούμε για το spin coating λέγεται spin coater. Η περιστροφή του υποστρώματος συνεχίζεται έως ότου το υγρό φύγει από το υπόστρωμα και παραμείνει μόνο ένα λεπτό στρώμα του υγρού αυτού. Συνήθως το εναποτιθέμενο διάλυμα είναι κατά κάποιο ποσοστό πτητικό και έτσι παράλληλα με την περιστροφή εξατμίζεται. Ο συνδυασμός της πτητικότητας του υγρού καθώς και το πόση είναι η συγκέντρωση του , καθορίζουν για το ποια θα είναι η γωνιακή ταχύτητα της περιστροφής και για ποιο χρονικό διάστημα αυτή θα υφίσταται ώστε να μπορέσουμε να πάρουμε το επιθυμητό πάχος φιλμ. Με την τεχνική spin coating συνήθως μπορούμε να επιτύχουμε φιλμ πάχους λιγότερο των 10nm.



Σχήμα 121: Spin Coating Steps

Συνήθως τα στάδια παραγωγής μιας συσκευής μέσω spin coating είναι τα παρακάτω:

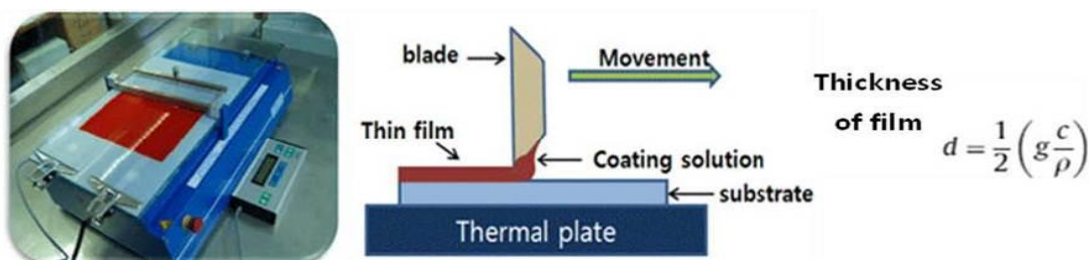
- Εναπόθεση του υγρού επικάλυψης πάνω σε ένα υπόστρωμα. Συνήθως αυτό γίνεται με κάποιο ακροφύσιο όπου απλά εναποθέτουμε το υγρό ή μέσω ψεκασμού). Συνήθως η ποσότητα του υγρού που εναποθέτουμε είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που θα παραμείνει τελικά πάνω στην συσκευή.
- Περιστροφή του υποστρώματος σε σταθερή ταχύτητα. Οι συνεκτικές δυνάμεις του υγρού επικρατούν την τάση που έχει το υγρό για περαιτέρω αραιώση
- Περιστροφή του υποστρώματος σε σταθερή ταχύτητα: Η εξάτμιση του υγρού επικρατεί της τάσης της επίστρωσης για περαιτέρω αραιώση



Σχήμα 122: Σύγκριση μεταξύ Spin Coating και R2R τεχνικής για μελέτη νέων συσκευών.

4.3.3.2 Knife και Slot Die Coating

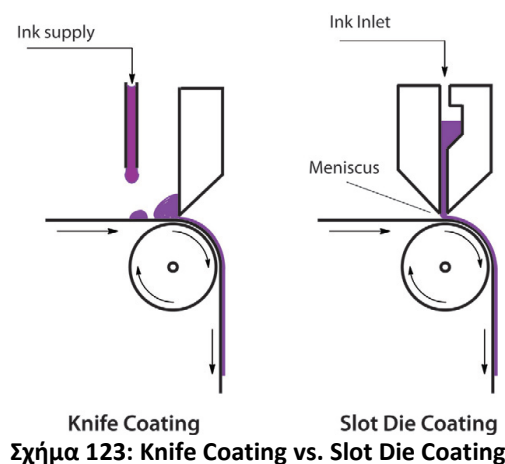
Knife Coating ή Doctor Blade αποτελεί ένα γενικό όρο όταν χρησιμοποιούμε οποιαδήποτε υλικού λεπίδα (μεταλλική ,λαστιχένια ,πλαστική) για να προσθέσουμε ένα διάλυμα πάνω σε ένα στρώμα υλικού. Με αυτή την τεχνική είναι πολύ εύκολο να ελέγξουμε το πάχος του υλικού. Σε σύγκριση με την Spin Coating τεχνική κάνουμε πολύ περισσότερη οικονομία υλικού αφού έχουμε απώλειες μικρότερες του 5%. Το πάχος της επίστρωσης εξαρτάται από το κενό που έχουμε θέσει μεταξύ της κοφτερής λεπίδας και του υποστρώματος. Το τελικό πάχος είναι το μισό από αυτό που έχουμε αφήσει. Το πόσο ακριβώς όμως θα διαφέρει εξαρτάται από την επιφάνεια , την συνεκτικότητα του διαλύματος, το ιξώδες του και του meniscus(καμπυλότητα ενός υγρού κοντά στην επιφάνεια του) του λεπτού φιλμ. Στην Knife Coating τεχνική έχουμε μία δεξαμενή με οργανικό υλικό υπό μορφή διαλύματος πριν την λεπίδα(Doctor Blade). Το διάλυμα αυτό εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα το οποίο κινείται προς την κατεύθυνση της λεπίδας. Η λεπίδα αφαιρεί το παραπανίσιο διάλυμα και εναποθέτει το διάλυμα με ομοιογένεια σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Με αυτή την τεχνική μπορούμε να επιτύχουμε ταχύτητες εκτύπωσης των μερικών μέτρων το λεπτό και αποτελεί ιδανική λύση για εκτύπωση R2R οργανικών φωτοβολταϊκών.



Εικόνα 37: Επεξεργασία Doctor Blade

Η διαφορά της knife coating με την Slot die coating είναι ότι διάλυμα μας μπορεί να εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα υπό μορφή λωρίδων. Οι λωρίδες αυτές μπορούν να είναι αυστηρά προκαθορισμένου πλάτους κατά μήκος όλου του υποστρώματος. Το διάλυμα μας σε αυτή την τεχνική βρίσκεται μέσα σε μία δεξαμενή και οδηγείται υπό πίεση μέσα από ένα στόμιο πάνω στο υπόστρωμα. Το στόμιο βρίσκεται εξαιρετικά κοντά στο υπόστρωμα και για αυτό θεωρείται μια «καθαρή» τεχνική καθώς η ροή του διαλύματος δεν έχει επαφή με το περιβάλλον μέχρι την στιγμή της εναπόθεσης της στο υπόστρωμα. Ο έλεγχος του πάχους του στρώματος μπορεί να γίνει είτε με ρύθμιση της ταχύτητας εισαγωγής νέου υποστρώματος στην συσκευή είτε με ρύθμιση της ροής της αντλίας είτε και με τα δύο ταυτόχρονα. Τα μέγιστα και ελάχιστα όρια που μπορεί να έχει η επίστρωση εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες του υλικού(διαλύματος).Ακόμα η φθορά μιας συσκευής Slot Die είναι πολύ μικρή σε σχέση με της άλλες τεχνικές Coating. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά έχουν αναδείξει την

ανωτερότητα της τεχνικής Slot Coating σε σχέση με άλλες τεχνικές παραγωγής οργανικών φιλμ.



Σχήμα 123: Knife Coating vs. Slot Die Coating

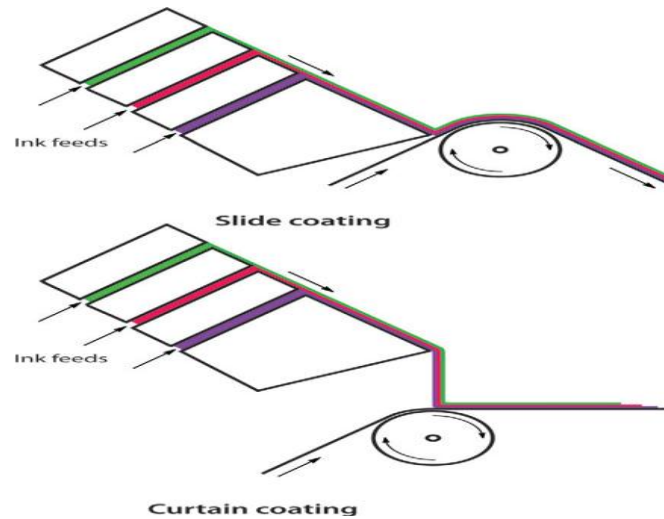


Εικόνα 38: a) Slot coating του ενεργού στρώματος ενός OPV που περιλαμβάνει πάρα πολλές λωρίδες τοποθετημένες πολύ πυκνά η μία με την άλλη β) Συνολικά 48 λωρίδες μεγέθους 3mm η κάθε μία με απόσταση 1mm μεταξύ τους εναποτίθενται ταυτόχρονα c) knife coating με ανοιχτό το ρεζερβουάρ και τον σωλήνα τροφοδοσίας.

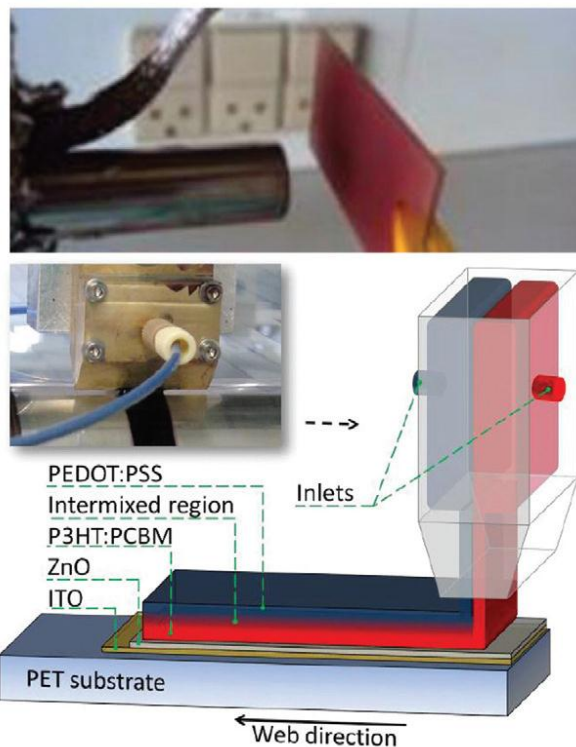
4.3.3.3 Slide & Curtain & Double Slot die & Dry Coating

Οι τεχνικές αυτές βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο και αποτελούν προς το παρόν ακόμα εξωτικές τεχνολογίες και που πιθανότατα να δούμε σε βιομηχανική κλίμακα στο κοντινό μέλλον. Ο κοινός σκοπός και των τεσσάρων αυτών τεχνικών είναι η δραστική μείωση των διαφόρων σταδίων που απαιτούνται για την παραγωγή ενός οργανικού φιλμ. Αυτό παράλληλα σημαίνει και την μείωση του απαιτούμενου χρόνου άρα και του κόστους. Οι τρεις πρώτες από αυτές τις τεχνικές Slide, Curtain και Double Die coating έχουν σαν κοινή λογική την δυνατότητα πολλαπλής εναπόθεσης οργανικών στρωμάτων ταυτόχρονα το ένα πάνω στο άλλο. Σύμφωνα με την έως τώρα κατανόηση των υλικών που χρησιμοποιούμε, προκύπτει μια κρίσιμη απαίτηση αυτών των τεχνικών το υπόστρωμα πρέπει να τροφοδοτείται με υψηλές ταχύτητες (τουλάχιστον 5-20 m/sec).

Τέλος η τέταρτη τεχνική dry coating (η αλλιώς και spray coating), προσπαθεί να κάνει εκτύπωση χωρίς την χρήση κάποιου διαλύτη. Σε αυτή την τεχνική το οργανικό υλικό υπό μορφή spray φορτίζεται ηλεκτρικά και εν συνεχεία ψεκάζεται πάνω στο υπόστρωμα και παραμένει εκεί λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων.



Σχήμα 124: Slide Coating Vs Curtain Coating



Εικόνα 39: A) Dry Coating αδιάλυτου polythiophene κατευθείαν από μορφή αερίου B) double slot-die coating

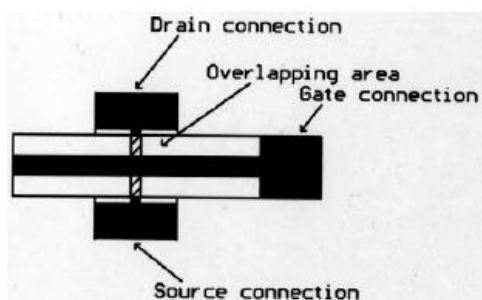
4.3.3.4 Line Patterning

Μεταξύ όλων των μεθόδων η Line Patterning που πρωτοχρησιμοποίησε ο πρωτοπόρος MacDiarmid και οι συνεργάτες τους είναι η πιο απλή και η πιο φτηνή. Η μέθοδος περιλαμβάνει:

- Την σχεδίαση μίας αρνητικής εικόνας της απαιτούμενης σχεδίασης μέσω υπολογιστή
- Την εναπόθεση αγώγιμου πολυμερούς πάνω σε υπόστρωμα

- Την αφαίρεση της μάσκας εκτυπώσεως μέσω sonicating (εφαρμογή ηχητικής ενέργειας σε ένα υλικό) το υπόστρωμα σε toluene.

Αντιστάσεις, R-C φίλτρα, FET, RFID όλα μπορούν να κατασκευαστούν μέσω χρησιμοποίησης Line patterning.



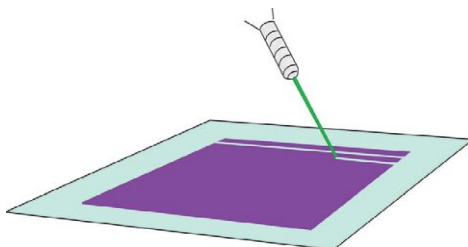
Σχήμα 125: Δομή ενός Line Patterned Fet

Ο MacDiarmid κατασκεύασε FET πάνω σε διάφανα υποστρώματα χρησιμοποιώντας PEDOT/PSS σαν ενεργό υλικό και UV epoxy σαν μονωτικό υλικό μεταξύ πηγής-απαγωγού και ηλεκτροδίων πύλης.

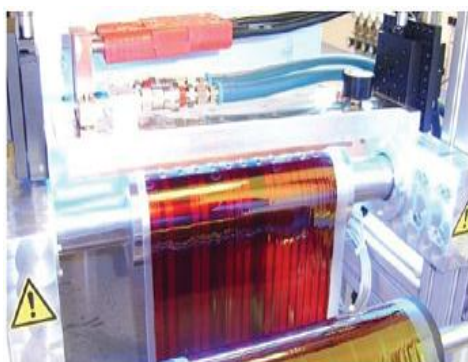
4.4 Drying and Advance Post Film Formation

Μία από τις πιο κοινές διαδικασίες που γίνονται μετά την δημιουργία ενός φιλμ οργανικού υλικού είναι να στεγνώσουμε το υγρό φιλμ. Παραδοσιακά αυτό το επιτυγχάνουμε με θέρμανση του υγρού φιλμ και που οδηγεί στην εξάτμιση των διαλυτών και την παραμονή μόνο μιας λεπτής στρώσεως οργανικού υλικού. Τα τελευταία χρόνια γίνεται και αρκετή χρήση της τεχνικής UV-curing. Είναι μία φωτοχημική διαδικασία στην οποία υψηλής εντάσεως υπεριώδες φως χρησιμοποιείται για να θεραπεύσει (στεγνώσει) τα μελάνια. Έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους στεγνώματος καθώς έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει της ταχύτητα παραγωγής, μειώνει την πιθανότητα να δημιουργήσουμε ένα ελαττωματικό φιλμ και επίσης δημιουργεί πιο ανθεκτικά διαλύματα δημιουργώντας καλύτερους δεσμούς. Για παράδειγμα η χρήση ενός φούρνου για να στεγνώσουμε ένα φιλμ πολυμερούς στους 140 βαθμούς κελσίου απαιτεί περίπου 4 ώρες ενώ η χρήση μιας UV δέσμης φωτός υψηλής έντασης μας δίνει ρυθμούς παραγωγής της τάξης των 0.2-0.4 m/λεπτό. Τέλος η έρευνα επικεντρώνεται στην εισαγωγή των Laser στο στάδιο της μεταπεξεργασίας όπου σύντομοι παλμοί Laser (pico-to femtosecond) θα κάνουν σχεδίαση πάνω στο υλικό. Η χρήση παλμών σύντομης διάρκειας παράγει πολύ λίγη θερμότητα κάτι που μας επιτρέπει την να αφαιρέσουμε επιλεκτικά ένα λεπτό στρώμα χωρίς να καταστρέψουμε παράλληλα ότι βρίσκεται από κάτω του. Παρόλο που δεν προτιμάται η αφαίρεση υλικού που έχει είδη εναποτεθεί στην παραγωγική διαδικασία (κόστος) αυτή η τεχνολογία ίσως αποδειχθεί χρήσιμη στα μελλοντικά OPVC όταν πολύ μεγάλοι

γεωμετρικοί παράγοντες γεμίματος γίνουν σημαντικοί. Αυτή την στιγμή είναι δυνατόν να επιτύχουμε fill factors της τάξεως του 45-67% χρησιμοποιώντας slot die coating και screen printing. Με προσπάθεια για μεγάλη ακρίβεια ίσως αυτό μπορέσει να φτάσει στο 85% αλλά φαίνεται απίθανο να φτάσει παραπάνω. Αντίθετα με την χρήση Laser ίσως καταφέρουμε να φτάσουμε στο 90-100%.



Εικόνα 40: Χάραξη με Χρήση Laser πάνω σε οργανικό φιλμ



Εικόνα 41: Χρήση έντονου φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος για επιλεκτική σχεδίαση πάνω στο υλικό

4.4.1 Lamination

Έπειτα που το οργανικό φιλμ έχει τυπωθεί, χρειάζεται να ενθυλακωθεί από την μεριά που έχει γίνει η εκτύπωση για πολλαπλούς λόγους. Ο πιο σημαντικός λόγος είναι η επιχειρησιακή σταθερότητα. Άλλος ένας σχεδόν εξίσου σημαντικός λόγος είναι η μηχανική προστασία των ευαίσθητων τυπωμένων σωρών layers. Η διαδικασία της ενθυλάκωσης σαν αρχή είναι πολύ απλή και μπορεί να γίνει με πολλαπλούς τρόπους με σχετικά απλό εξοπλισμό. Η βασική αρχή είναι ότι έχουμε δύο στρώματα τα οποία τα ευθυγραμμίζουμε και τα φέρνουμε σε επαφή μεταξύ τους εφαρμόζοντας τους πίεση καθώς περνάνε μεταξύ δύο κυλίνδρων. Πιο αναλυτικά συνήθως κάνουμε χρήση κρύας, ζεστής ή UV ενθυλάκωσης. Στην κρύα ενθυλάκωση κάνουμε χρήση μια συγκολλητικής ουσίας ευαίσθητης στην πίεση που απλώνεται και εφαρμόζεται στο υλικό μας και εν συνεχεία εφαρμόζουμε πίεση. Στην ζεστή ενθυλάκωση εφαρμόζουμε την ίδια τεχνική μόνο που η συγκολλητική ουσία βρίσκεται είδη πάνω

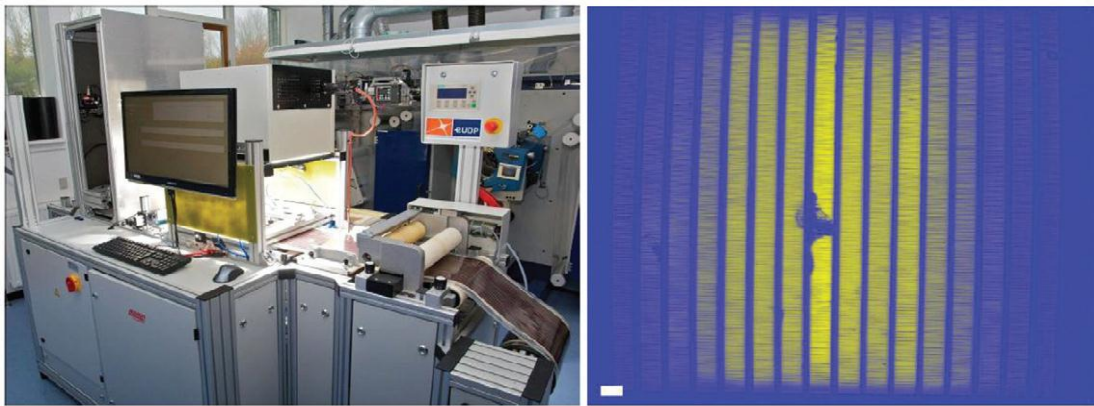
στην μία στρώση του καλύμματος και αποκτά τις κολλητικές τις ιδιότητες όταν ζεσταθεί καθώς περνάει από τους θερμαινόμενους κυλίνδρους. Τέλος η UV διαδικασία απαιτεί ένα uncured adhesive που εφαρμόζεται μέσω εκτύπωσης πάνω στο προστατευτικό κάλυμμα πριν φέρουμε σε επαφή το φιλμ οργανικού υλικού και το κάλυμμα μαζί. Σε όρους ευκολίας η θερμή επεξεργασία είναι η πιο εύκολη στην χρήση και με δεύτερη να έρχεται η ψυχρή επεξεργασία λόγω του ότι απαιτεί τον χειρισμό ενός φιλμ που έχει είδη κολλητικές ιδιότητες. Τέλος η UV είναι η πιο πολύπλοκη καθώς απαιτεί εκτύπωση του κολλητικού υλικού πριν την ενθυλάκωση. Σε όρους καλύτερης συμπεριφοράς της τελικής συσκευής η ψυχρή δεν θεωρείται ιδανική καθώς το μικρότερο πάχος κολλητικής ουσίας που μπορούμε να επιτύχουμε είναι 20 micron. Αντίθετα με την θερμή επεξεργασία μπορούμε να πετύχουμε στρώματα πάχους 5-20 micron και με την UV από 1-100 micron καθιστώντας την , την πιο ευέλικτη λύση αφού μπορούμε να επιλέξουμε το πάχος του στρώματος ανάλογα με την εφαρμογή.



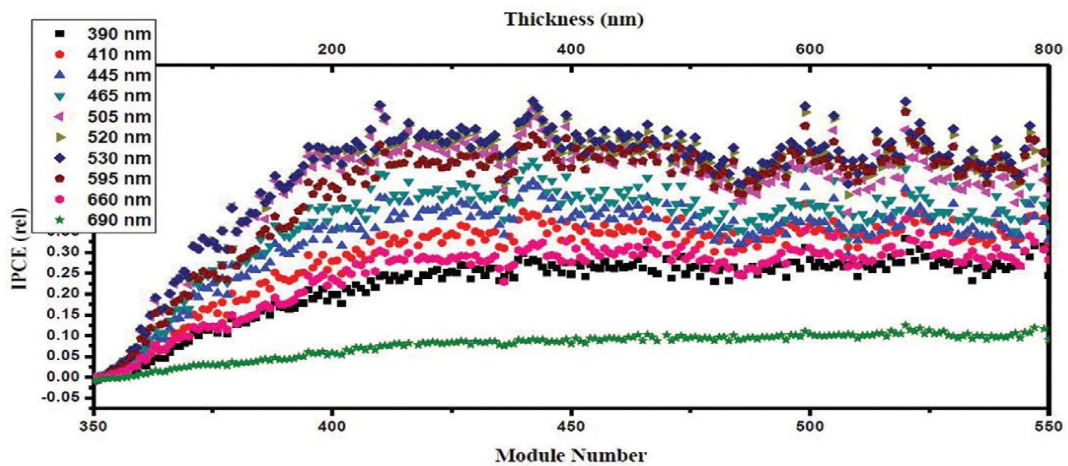
Εικόνα 42: A) Cold Lamination διακρίνονται τα δυο στρώματα επικάλυψης B) Hot-Melt Lamination C) UV lamination

4.4.2 Έλεγχος τελικού προϊόντος

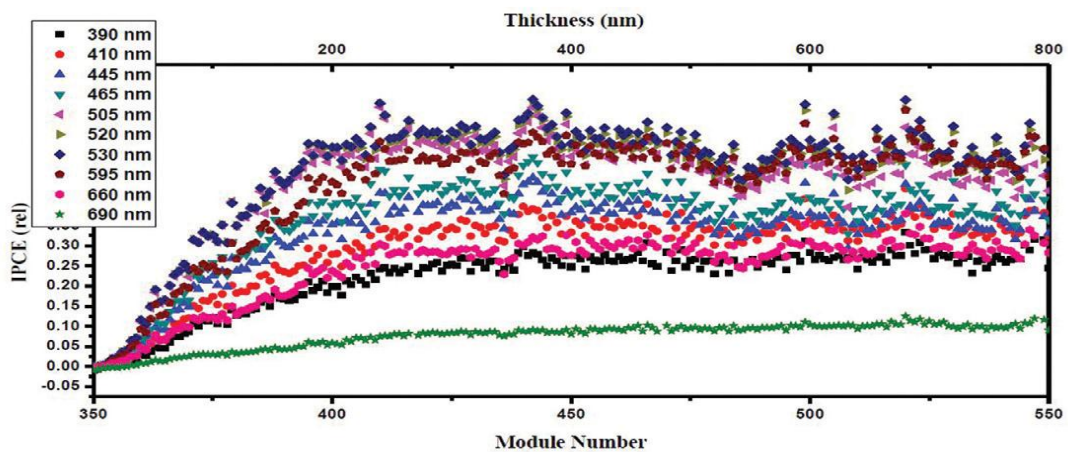
Στο τέλος της παραγωγικής διαδικασίας ελέγχουμε την ποιότητα του τελικού προϊόντος παρόλο που κάποια ενδεικτικά τεστ μπορούν να διεξαχθούν και νωρίτερα. Οι τεχνικές που έχουν αποδειχτεί χρήσιμες για έλεγχο του τελικού προϊόντος σε οργανικά φιλμ είναι , αυτές που κάνουν χρήση κάμερας. Έχουν την δυνατότητα να παρέχουν δυσδιάστατη πληροφόρηση για το οργανικό φιλμ κάνοντας χρήση μετάδοσης ,ανάκλασης και dark field imaging στα τυπωμένα η επιστρωμένα φιλμ, αποκαλύπτοντας πληροφορίες για μεταβολές του πάχους του φιλμ , τυχόν ασυνέχειες και ανίχνευσης ξένων σωματιδίων. Αυτές οι τεχνικές δεν απαιτούν κάποιου είδους επαφή. Αν τροφοδοτήσουμε της συσκευές με ηλεκτρικό ρεύμα πάλι με χρήση καμερών μπορούμε να πάρουμε επιπλέον πληροφορίες όπως της θερμικής τους απεικόνιση, την απόδοση της συσκευής π.χ ένταση φωτισμού για την περίπτωση των oled κ.τ.λ.



Εικόνα 43: Α) Έλεγχος ενός οργανικού φιλμ. Β) Παράδειγμα ενός ελαττώματος σε ένα OPVC. Η ανάλυση της φωτογραφίας είναι 100micron και το μέγεθος του φωτογραφημένου φιλμ έχει μέγεθος 305*250 mm. Χρόνος ελέγχου περίπου 1 sec



Σχήμα 1265*250 mm. Χρόνος ελέγχου περίπου 1 sec



Σχήμα 127: IPCE δεδομένα για ένα OPVC μετρούμενα σε διαφορετικά μήκη κύματος χρησιμοποιώντας μια ισχυρή διάταξη φωτοδιόδων

Επίλογος

Από την ανακάλυψη τους το 1974 από τους Heeger , McDiarmid και Shirakawa σίγουρα η τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών έχει κάνει πάρα πολλά βήματα μπροστά και έχει δημιουργήσει καινούρια πεδία ενασχόλησης της ηλεκτρονικής .Οι εκτιμήσεις για τα τυπωμένα ηλεκτρονικά είναι ότι θα εξελιχθούν σε μία αγορά πολλών δισεκατομμυρίων τα επόμενα χρόνια .Το να τυπώνεις ηλεκτρονικά είναι ένα πεδίο που απαιτεί πολλές διαφορετικές γνώσεις τις επιστήμης που με πολύ υψηλά στάνταρτ στην ποιότητα των υλικών , μελανιών ,εκτυπωτών και μηχανικής συσκευών. Πολλά θεμελιώδη προβλήματα έχουν είδη λυθεί , αλλά πάρα πολλά ακόμα περιμένουν να λυθούν επισημαίνοντας έτσι την ανάγκη για μελλοντική θεμελιώδη έρευνα σε όλους τους τομείς που αφορά τα οργανικά ηλεκτρονικά. Κλειδί για την επιτυχία των τυπωμένων ηλεκτρονικών θα είναι τα υλικά υψηλών επιδόσεων . Υπάρχει ανάγκη για ανάπτυξη οργανικών αγωγών με υψηλές αγωγιμότητες , αλλά και υψηλού επιπέδου ημιαγωγών που θα είναι περιβαλλοντικά σταθεροί. Επίσης απαραίτητη κρίνεται και η ανάπτυξη ταιριαστών διηλεκτρικών ώστε να αυξήσουν το δυναμικό των τυπωμένων ηλεκτρονικών. Φυσικά αυτά τα υλικά θα πρέπει να μπορούν να πάρουν την μορφή μελανιών ώστε να μπορούν να χρησιμοποιούνται εύκολα σε μεθόδους παραγωγής εκτυπώσεων. Ακόμα η αρχιτεκτονική των συσκευών πρέπει να βελτιστοποιηθεί κατάλληλα ώστε να αποκτήσει όσο το δυνατόν περισσότερη λειτουργικότητα. Με βάση σε αυτά τα σημεία τα οργανικά ηλεκτρονικά αναμένεται τις επόμενες δεκαετίες βρουν το δρόμο τους προς όλες τις πτυχές της καθημερινής μας ζωής αλλάζοντας για πάντα τον τρόπο που αντιλαμβανόμαστε την ηλεκτρονική του σήμερα.

**Πανεπιστημιακά γκρουπ & ερευνητικά ινστιτούτα που ασχολούνται με
τα οργανικά ηλεκτρονικά**

ASIA	
CHINA	
CD OLED Prof. Che	Department of Chemistry, Hong Kong
S.T. Lee group	City University of Hong kong
INDIA	
SAMTEL group	IIT Kanpur
JAPAN	
Adachi group	Kyushu University, Fukuoka
Fujihira group	Tokyo Institute of Technology, Japan
Hattori group	Kyushu University, Japan
Kido group	Yamagata University, Yonezawa, Japan
Seki group	Nagoya, Japan
Shirota group	Osaka, Japan
Tsutsui group	Kyushu University, Japan
Ueno group	Chiba University, Japan
SINGAPORE	
IMRE institute	Singapore
TAIWAN	
Industrial Technology Research Institute	Taiwan
America	
Canada	
Hill group	Dalhousie University, Halifax
BRASIL	
Hümmelgen group	Parana
United States	
Armstrong group	University of Arizona, Tucson
Bao group	Stanford University
Bredas group (Bredators)	Atlanta
Forrest group	Princeton University, USA
Galvin group	University of Delaware , USA
Gao group, Physics and Astronomy	University of Rochester
Heeger group	University of California at Santa

	Barbara
Jabbour group (Peyghambarian)	University of Arizona, Tucson, USA
Kahn group	Princeton University, USA
Malliaras group	Cornell University, USA
Materials Science and Engineering	McMaster U. (G. Xu)
Yang group	UCLA, Los Angeles
EYROPE	
Austria	
Leising group	Technische Universität Graz
Sariciftci group	Universität Linz
Belgium	
IMEC	Leuven, Belgium
Cyprus	
Choulis Group - Cyprus University of Technology	
Finland	
VTT - Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus	
Germany	
Baeuerle group	Ulm
Brehmer/Schrader group	Potsdam
Feldmann group	LMU Munich
Fink group	Dresden
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung	Potsdam/Berlin
H.W. Schmidt/Strohriegel group	Bayreuth
Hanack group	Tübingen
Karl group	Stuttgart
Kowalsky group	Braunschweig
Leo group	Dresden
Meerholz group	Köln
Neher group	Potsdam
Paasch group	Dresden
Salbeck group	Kassel
Schreiber group	Tübingen
Schwoerer group	Bayreuth
Sokolowski group	Bonn
Umbach group	Würzburg
von Seggern group	Darmstadt
Vescan/Heuken group	Aachen
Wöhrle group	Bremen
Woell group	Bochum
Yersin Group	Regensburg

Zahn group	Chemnitz
Ziegler group	Kaiserslautern
Denmark	
Larsen group, Risoe National Laboratory	Risoe
Rubahn group	Odense
Italy	
Cingolani group	National Nanotechnology Labs, Lecce
Taliani group	Bologna
Netherlands	
Blom group	University of Groningen
Plastic Electronics Foundation	Eindhoven
Spain	
Alcubilla group	Barcelona
Alvarez group	University Madrid
semiconductor device group	Barcelona
Mascarell group	University Jaume, Castello
Miralles group	Valencia
Oton group	University Madrid
Pena/Garcia group	University Madrid
Sweden	
Salaneck group	University of Linköping, Sweden
Switzerland	
Batlogg group	ETH Zurich
Günter group	ETH Zurich
Zuppiroli group	EPF Lausanne
United Kingdom	
Bradley group	Imperial College, London
Cavendish Laboratory	University of Cambridge
Friend group	University of Cambridge
Lidzey/Grell	Sheffield
Queen Mary	Queen Mary University of London
Samuel group	St. Andrews
Walker group	University of Bath

Εταιρείες που ασχολούνται με τα οργανικά ηλεκτρονικά

ASIA	
China	
J&KCHEMICA	Beijing / Peking (chemical & medical trademarks: J&KCHEMICA® and J&KMEDICA®)
LITE ARRAY (OLED) H.K. LTD.	Hong Kong (company to license the Kodak Passive OLED Display Technology)
Japan	
Dojindo Chemicals	Kumamoto (OLED Chemicals)
Pioneer	Yonezawa
Sanyo	Japan
Tohoku Device	Hanamaki
Toray Industries	Tokyo, Japan (chemical manufacturer)
KOREA	
GRACEL Display Inc.	OLED materials: RGB emitters, electronic injection, transporting materials
SHINSUNG eng co.ltd.	Clean Room Systems, Fab Automation System
SUN FINE CHEM	
Taiwan	
LumTec	OLED materials manufacturer in HsinChu Science Based Industrial Park, Taiwan
Ritek Corporation/RitDisplays	Hsinchu
AMERICA	
CANADA	
SJPC	St-Jean-sur-Richelieu, Québec (chemicals for microelectronic, printed electronics & organic photovoltaics)
Solaris Chem Inc.	St. Saint-Lazare, Quebec, Canada (OLED PLED, Organic Solar Cell and Near Infrared Dye materials)
UNITED STATES	
American Dye Source	(OLED Chemicals)
Campbell Scott group	IBM Almaden, USA
Eastman-Kodak, Rochester	
eMagin	Hopewell Junction, NY
evident Technologies	Troy, New York, USA (quantum dots)
Global Photonic	
H.W. SANDS CORP.	(OLED Chemicals)

Konarka	
Hewlett-Packard	Lowell, MA
Litrex	
Orfid	Los Angeles, CA
Organic ID	Colorado Springs, CO, USA (organic electronic process technology for RFID tags)
Polyera	Skokie, IL (organic semiconductor and dielectric materials)
QDC (Quantum Dot Corporation)	Hayward, CA, USA (quantum dot particles, tiny semiconductor crystals that emit light brightly in sharp colors)
Rolltronics	Menlo Park, CA
Sarnoff	
Sigma Aldrich	
Soligie	North Mankato, MN (integrated manufacturing solutions for printed electronics)
Uniax polymer electronics	
Unidym	Menlo Park, CA (carbon for electronics)
Xerox	
EUROPE	
Austria	
plastic electronic	Linz, Austria ("where plastics meet electronics")
Belgium	
Acros Organics	
Cyprus	
Choulis Group - Cyprus University of Technology	
Germany	
AIXTRON SE	Herzogenrath, Germany (production of deposition facilities)
BASF Future Business GmbH	Ludwigshafen, Germany (New Materials for Energy, Electronics and Health)
Botest Systems GmbH	Kreuzwertheim, Germany (Mess- und Pruefsysteme fuer OLED & OPV)
CreaPhys GmbH	Reinhardtsgrimma/Dresden, Germany (Organic evaporation sources)
Dr. Eberl MBE Komponenten	Weil der Stadt (OMBE sources)
H.C. Starck GmbH	Leverkusen, Germany
Heliatek GmbH	Dresden, Organic Solar Cells

MBRAUN	Garching, Germany (OLED PLED Technology)
Menippos GmbH	Chemnitz, Germany (connecting media games)
Merck4LCDs & Emerging Technologies	Darmstadt, Germany (Organic Materials)
Novaled GmbH	Dresden, Germany
PolyIC GmbH	Erlangen
Siemens	Erlangen, Germany
sim4tec	OLED and OSC simulation software, Dresden
Syntec	Wolfen, Germany (OLED chemicals)
Netherlands	
Holst Centre R&D Institute	Holst, Netherlands
OrgaTRONICS	Eindhoven, NL (research, facilities and services for OLED-development)
OTB Display	Eindhoven, NL (fully automated inline OLED production line)
Philips	Eindhoven, Netherlands
Polymer Vision	Eindhoven, NL (Screens on a roll)
Switzerland	
CFG	Morges, Switzerland
Ciba Specialty Chemicals	Basel, Switzerland
IBM Zürich	Switzerland
United Kingdom	
Cambridge Display Technology	Cambridge, UK
ElectroLuminate	London, UK (manufacturer of electroluminate sheets)
G24 Innovations	Wentloog, Cardiff (lightweight flexible solar cells)
Lomox	St. Asaph, North Wales, UK (an OLED technology innovation and development company)
MED Microemissive Displays.	Edinburgh, UK
OLED-T	Enfield, UK (patents, develops, manufactures and licenses high efficiency, long life-time materials for display industry)
Ossila Ltd	Enfield, UK (patents, develops, manufactures and licenses high efficiency, long life-time materials for display industry)
Plastic Logic Ltd.	Cambridge, UK

Sharp Laboratories Europe	Oxford, UK
Solar Press	London, UK

Πηγές

Βιβλιογραφία

- 1) Deepak Gupta , “Organic Electronics 2”
- 2) Dr. Barry Linkletter , “Molecular Orbital Tutorial” , (2nd edition)
- 3) The Royal Swedish academy of sciences, “The Nobel Price In Chemistry, Conductive Polymers, (2000)
- 4) Christof Woll-WILEY-VCH, “Organic Electronics”
- 5) BIS, “plastic electronics-A UK strategy to Success”(2009)
- 6) SRA, “Towards Green Electronics in Europe”,(2009)
- 7) NanoMarkets, “Opportunities In Organic Electronic Markets,(2008)
- 8) OE-A, “Roadmap for Organic and Printed Electronics”,(2011),(4th Edition)
- 9) OE-A, “Organic and Printed Electronics”,(2011),(4th Edition)
- 10) Colin Pratt “Conducting Polymers” ,(1996)
- 11) Vitaly Pozdorov, “Charge Transport In single-Crystal Organic Field-Effect Transistors” ,(2007)
- 12) Sèbastien Chènais, Sèbastien Forger , “Recent Advances in Solid-State Organic Lasers” ,2011
- 13) Hadi Rabbani-Haghighi, Sébastien Forget, Sébastien Chénais, Alain Siove ,Highly Efficient , diffraction-limited laser emission from vertical external-cavity surface-emitting organic laser ,2010
- 14) Peter Visser, Oled-Potential and status of a promising technology, 2008
- 15) Osram, “Introduction to Oled technology”(2011)
- 16) Tom Munters, “Philips-Sense and Simplicity” ,(2011)
- 17) Nec , “OLED” Emerging Display Technology” ,(2007)
- 18) Tom J.SaveniJe , “Organic Solar Cells”
- 19) Myung-Su Kim , “Understanding Organic Photovoltaic Cells , “2009”
- 20) Roy Matt , “An Introduction to RFID technology” , “2006”
- 21) Holst Center, “Organic RFID tags”
- 22) Ryan Denomme , Rajesh Swaminathan , “Organic Radio Frequency Identification” , (2010)
- 23) Nurdan Demirci Sankir , “Flexible Electronics : Materials and Device Fabrication , (2005)
- 24) Roar Søndergaard, Markus Hösel, Dechan Angmo, Thue T. Larsen-Olsen, Frederik C. Krebs , “Roll-to-Roll fabrication of Polymer Solar Cells” ,(2012)
- 25) Radoslav Parashkov, Eike Becker, Thomas Riedl, Hans-Hermann Joannes, “Large Area Electronics Using Printing Methods
- 26) ANDWOLFGANG KOWALSKY

- 27) Ossila , “the Ossila Organic Photovoltaic(OPV) and organic light emitting Diode (OLED) Fabrication Manual
- 28) Jasmin Worle , Henning Rodt , “Invisble Helpers”
- 29) Hagen Klauk , “Organic Thin-Film transistors” , (2010)
- 30) Prof.Vladimir Bulovic ,”organic optoelectronics”,(2003)
- 31) Stelios Choulis ,”Introductions to Organic Photovoltaics”

Ιστοσελίδες

- 1) <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19352529>
- 2) http://photonicswiki.org/index.php?title=Main_Page#Organic_Light_Emitting_Diodes
- 3) <http://www.polyera.com/basic-devices/organic-thin-film-transistors>
- 4) <http://electronics.howstuffworks.com/oled.htm>
- 5) <http://www.polyic.com>
- 6) http://www.solarnenergy.com/eng/info/show.php?c_id=4967&pg=5&s_sort=&sub_cat=&s_type=&s_word=
- 7) <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>
- 8) <http://www.solarcell.net.in/organic-solar-cells/>
- 9) <http://www.orgworld.de/>
- 10) <http://gate.iesl.forth.gr/~kafesaki/Modern-Physics/lectures/index.html>
- 11) <http://www.brightstorm.com/science/chemistry/the-atom/atomic-orbitals/>
- 12) <http://fantasticplastic.org/>
- 13) http://photonicswiki.org/index.php?title=Main_Page#Molecular_Orbitals
- 14) <http://www.oled-display.net/>
- 15) <http://www.britesolar.com/index.php>
- 16) http://www.mpcfaculty.net/mark_bishop/molecular_orbital_theory.htm
- 17) <http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/pled/overview.html>
- 18) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/oLED/>
- 19) <http://www.oe-a-wiki.org/index.php>
- 20) <http://www.dileepnanotech.com/electronics.htm#RFID>
- 21) http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:zSMxMy9H_D4J:cord.org/cm/leot/course03_mod10/mod03_10.htm+&cd=2&hl=en&ct=clnk&client=firefox-a
- 22) http://pnel.kaist.ac.kr/research_oe.php
- 23) <http://www.polyic.com/technology.html>
- 24) <http://eetimes.com/design/memory-design/4217720/Printed-non-volatile-rewritable-ferro-electric-memories>

- 25) <http://www.engadget.com/2010/11/10/nec-develops-thin-flexible-and-practical-organic-radical-batt/>
- 26) http://www2.imec.be/be_en/home.html
- 27) http://www.ossila.com/oled_opv_ofet_catalogue3/M121-PEDOT-PSS%28AI%204083%29.php
- 28) http://www.solarnenergy.com/eng/info/show.php?c_id=4967&pg=5&s_sort=&sub_cat=&s_type=&s_word=
- 29) http://www.igm.uni-stuttgart.de/forschung/arbeitsgebiete/organische_elektronik/index.en.html
- 30) <http://www.repairfaq.org/sam/laserssl.htm#sslint>
- 31) <http://photonicsociety.org/newsletters/oct97/html/organic.htm>
- 32) <http://www.opticsjournal.com/highlyefficientorganiclasers.htm>
- 33) <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/organic-semiconductor.html>
- 34) http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/research_c_e.html
- 35) <http://www.st-andrews.ac.uk/physics/polyopto/organiclasers.shtml>
- 36) <http://www.technologyreview.com/news/410987/mass-production-of-plastic-solar-cells/>
- 37) <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/polymer.htm>
- 38) <http://www.chemistryexplained.com/>
- 39) <http://www.IDtechex.com>
- 40) <http://www.FlexteCH.org>