

НАНОТЕХНОЛОГИИ

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНЫЙ ЖУРНАЛ

1(6), 2010



НАУКА И ПРОИЗВОДСТВО

НАНОТЕХНОЛОГИИ НАУКА И ПРОИЗВОДСТВО

1(6), 2010

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Учредитель
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ДОМ

«ОБРАЗОВАНИЕ ПЛЮС»
Свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС77-33389
от 10 октября 2008 года
выдано Федеральной службой
по надзору в сфере связи и массо-
вых коммуникаций

Издается с декабря 2008 года

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРА

Главный редактор
Жданов Э.Р.
Редакционный совет
Арсентьева И.П.
Везенцев А.И.
Насонова Е.Е.
Понамарев А.П.
Кометиани И.Б.
Онучак Л.А.
Штейнберг В.Э.
Электронная верстка
ООО «Джей Ти Принт»

Издательство
«Образование»

телефон: (495) 720-96-83
факс: (495) 436-08-68
www.nanosteam.ru
e-mail: 7209683@mail.ru

Подписка по каталогам:
«РОСПЕЧАТЬ» - 36899
«МАП» - 79317
«Медиа-Пресса» - 39738

Подписано в печать _____ г.
Формат 60x90 1/8.
Бумага офсетная.
Печать офсетная.
Тираж 300 экз.
Отпечатано в типографии
«Джей Ти Принт»
117419, Москва,
ул. Орджоникидзе, д. 8/9.
тс.л.: (495) 979-89-67

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА – ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	5стр.
АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕЖДУ ПОЛИМЕРНЫМИ ПЛЁНКАМИ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА	10стр.
ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА. ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ	15стр.
ЭФФЕКТЫ ГИГАНТСКОГО ИНЖЕКЦИОННОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕР	21стр.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОВУШЕЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ВНУТРИ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА	30стр.
ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ	36стр.
ПОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ НА ИНТЕРФЕЙСЕ ПОЛИМЕР/ПОЛИМЕР.	48стр.
ВКЛАД ПОЛЕВОГО МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ТЕРМО- СТИМУЛИРОВАННЫЙ ТОК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА	53стр.
ЭНЕРГИИ КОНА-ШЕМА КАК ПРИБЛИЖЕННЫЕ ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ	57стр.
ПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.	64стр.
ФОТОНИКА НЕСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ	71стр.
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОВОДЯЩИХ КАНАЛОВ В ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ	80стр.
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОНОМЕРОВ, ДИМЕРОВ И ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ	85стр.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА – ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ*В.Ф. Разумов*

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

e-mail: razumov@icp.ac.ru

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине прошлого столетия электроника прошла стремительный путь своего развития, сменив четыре поколения электронных устройств – электронные лампы, транзисторы, интегральные схемы и большие интегральные схемы, преодолев три размерных масштаба – макро-, микро- и нано- и уменьшив характерный размер структурного элемента электронных устройств по крайней мере на шесть порядков.

В начале 70-х годов один из основателей компании “Intel” Гордон Мур, анализируя прогресс в области микроэлектроники, заметил, что примерно каждые 2 года происходит удвоение числа транзисторов на единицу площади ИС, и на основании этого, сделал долгосрочный прогноз дальнейшего развития электроники. В литературе это получило название “Закон Мура”. На протяжении, по крайней мере, 3-х десятилетий этот закон выполнялся. В настоящее время в производстве БИС достигнут технологический рубеж примерно 50 нм. Ясно, что закон Мура не может долго выполняться и рано или поздно наступит физический предел удвоения разрешающей способности методов литографии. Однако это не значит, что остановится рост производительности процессов обработки информации. Возникают и разрабатываются новые подходы. В качестве примеров можно привести молекулярную электронику и квантовый компьютеринг.

В последние годы все отчетливее прослеживается новая тенденция в области электроники – появление органических проводящих материалов, замещающих традиционные полупроводниковые материалы. Сформировалось новое направление, получившее название органическая электроника.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

Органическая электроника – это новая быстро развивающаяся область, имеющая дело с различными полупроводниковыми приборами и устройствами, в которых в качестве полупроводникового материала используются органические вещества. Такими приборами и устройствами являются, например: органические транзисторы и интегральные схемы, органические солнечные батареи, органические светодиоды и дисплеи, органические «полупроводниковые» лазеры, фотодетекторы, различные оптоэлектронные устройства и интегрированные сенсорные системы.

Замена в электронных системах традиционных неорганических полупроводниковых материалов на органические преследует цель упрощения технологии их производства и, в конечном счете, существенное их удешевление. Необходимость в этом связана в первую очередь с тем, что круг использования электроники в технике и быту стремительно расширяется. По оценкам экспертов рынок органической электроники уже на сегодняшний день составляет около 3 млрд. долларов США и ожидается, что к 2015 году он составит 30 млрд. долларов США, а ещё через 10 лет – 300 млрд. долларов США [1].

Упрощение технологии производства электронных устройств связано с переходом к различным жидкофазным методам получения наноразмерных и наноструктурированных материалов и отказ от высоковакуумных газофазных методов. Другое важное преимущество органической электроники – это гибкость и пластичность используемых проводящих материалов. Если вся классическая электроника основана на использовании жестких, и в тоже время хрупких

структур, что определяется физическими свойствами неорганических материалов, то органические полупроводники дают гибкие и пластичные пленки, что является важнейшим преимуществом этого класса материалов. Например, гибкими и пластичными могут быть солнечные батареи [2]. Такие батареи можно интегрировать в одежду, облицовочные покрытия, упаковку продуктов или просто хранить и транспортировать, скатывая в рулоны.

В качестве органических полупроводников р- и n-типов используются материалы, которые хорошо растворимы в органических растворителях. Именно растворимость позволяет делать жидкие «чернила» из органических полупроводников и наносить их методом печати на гибкие полимерные подложки. Эта технология уже досконально разработана и используется многими западными компаниями [3-5]. Метод печати позволяет структурировать органические полупроводники с микронным разрешением и создавать сложные логические схемы.

Себестоимость органических полупроводниковых пленок, логических схем и др. колеблется от 10 центов до 2 евро за 1 м². Столь низкие цены открывают для органической электроники новые и обширные области возможного практического использования.

Можно выделить три основных направления, по которым ведутся работы с целью создания конкурентоспособных товаров на основе органической электроники: органические светоизлучающие диоды; органические солнечные батареи; электрические схемы на основе органических транзисторов, а также системы с интегрированными фотовольтаическими элементами и/или светоизлучающими диодами.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ТРАНЗИСТОРЫ

Важным достоинством органических транзисторов является их низкая стоимость, которая сейчас составляет менее 1 цента за 1 см². Электрические характеристики органических транзисторов уже находятся на

приемлемом уровне (подвижности носителей зарядов 1-10 см²/Вс) для их широкого использования в различных устройствах [6]. Анализ потенциальных областей использования органических транзисторов и систем на их основе указывает на большие перспективы их коммерциализации [1, 7]. Основными направлениями сейчас являются нижеследующие.

Смарт-карты. Преимущества от использования органических транзисторов неоспоримы: это физическая гибкость карты при цене около 1 цента за штуку. Рынок смарт-карт в настоящее время оценивается в 1.5 миллиарда долларов.

Смарт-метки. В настоящее время в супермаркетах активно используются штрих-коды, несущие минимум информации о самом продукте. Но уже сейчас ряд товаров в развитых странах снабжается смарт-метками, представляющими собой вживленные в упаковку классические «жесткие» микросхемы. Технологии, основанные на использовании органических транзисторов, позволяют печатать смарт-метки непосредственно на упаковке (как штрих-коды). Мировой рынок смарт-меток оценивается в ~10¹³ штук в год. Даже при цене 1 доллар за 1000 штук, объем их продаж оценивается в 10 миллиардов долларов в год. Заметим, что смарт-метки могут быть также использованы для защиты товарных знаков от подделок, а также в билетах в общественном транспорте. Объем этого рынка составляет минимум 5 миллиардов долларов в год.

Другая сфера применений – это так называемая «одноразовая электроника». Сюда относятся системы, содержащие элементы логики (транзисторы), фотовольтаические элементы и/или светоизлучающие диоды. Потенциальные приложения: электронная бумага, билеты, а также всевозможная рекламная продукция – от широкоформатных щитов, до электронных визиток с информацией о фирме и ее продукции. Одноразовая электроника может полностью изменить облик многих товаров. Оценить этот рынок пока сложно (т.к. на нем пока отсутствуют

товары/заменители с близкими качествами), но очевидно, что его объем будет составлять десятки миллиардов долларов в год.

Ожидается, что товары на основе органических транзисторов могут появиться на рынке в самое ближайшее время. Круг материалов р-типа сейчас уже четко обозначен. Однако, число органических материалов п-типа, дающих приемлемые электрические характеристики в транзисторах, очень невелико. Почти все из них нерастворимы в органических растворителях и их нанесение осуществляется через газовую фазу (экономически менее выгодный путь по сравнению с «печатью»). Лучшим органическим материалом п-типа на сегодняшний день является немодифицированный фуллерен C_{60} .

Основной проблемой является стабильность транзисторов на воздухе. Если для транзисторов р-типа она уже решена, то для транзисторов п-типа она наиболее актуальна. В литературе описано лишь два материала п-типа, дающие стабильные на воздухе транзисторы: это дицианозамещенный перилендиимид и органическое производное фуллерена C_{84} . Необходим поиск новых материалов п-типа, которые обеспечат стабильность транзисторов на воздухе.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ

Детальную информацию о состоянии рынка органических светоизлучающих диодов можно найти на сайте [8]. Следует отметить лишь основные достижения в области разработки ОСИД.

Научные разработки как материалов для ОСИДов, так и структуры самих светоизлучающих устройств, уже практически закончены. Полученные результаты отвечают всем требованиям, предъявляемым со стороны индустриальных партнеров.

Отработана технология промышленного производства дисплеев форматом до 4", которые широко используются в сотовых телефонах, видео- и фотокамерах, и мн. других.

Уже представлены первые широкоформатные дисплеи на основе ОСИДов разме-

ром до 40". Ожидается, что телевизоры с такими экранами будут доступны в ближайшее время. Считается, что продукт будет пользоваться большим успехом на рынке, так как он обладает рядом принципиальных преимуществ в сравнении с жидкокристаллическими и плазменными аналогами.

ОСИДы чрезвычайно интересны в плане возможности их использования в осветительных панелях, генерирующих мягкий белый свет с очень высоким КПД. Это направление активно разрабатывается компаниями Universal Display Co., Philips, и многими другими.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ

Перспективы органических солнечных батарей на рынке так же заманчивы, как и в случае органических светоизлучающих диодов. Залогом успеха является гибкость и пластичность органических солнечных батарей, что позволяет их использовать в тех областях, которые полностью закрыты для неорганической фотовольтаики [3,4,9]. Помимо этого, их достоинствами являются легкость, низкая стоимость, эстетичность – батареям можно придавать разные цвета. Светопреобразующий пластик может поставлять энергию для различных устройств, систем и структур, которые мы используем в повседневной жизни [4,10]. Органические солнечные батареи уже сейчас способны питать контроллеры, представляющие собой систему сенсоров, элементов логики и мини-дисплеи на основе ОСИДов для вывода информации. Такие контроллеры планируется интегрировать в упаковку пищевых продуктов, облицовочные покрытия в помещениях (анализ воздуха, влажность, давление) и мн. др.

В отличие от светоизлучающих диодов, органические солнечные батареи каких-либо веских позиций на рынке пока не занимают. Это же относится и к тем немногочисленным товарам, в которые интегрируются пластиковые солнечные батареи. Их стоимость пока весьма высока, а круг потенци-

альных потребителей пока весьма узок. Для продвижения органической фотовольтаики на рынке еще необходимо решить ряд научных и технологических задач.

Целесообразность использования органических солнечных батарей сейчас определяется соотношением трех факторов: себестоимости батареи, срока ее службы и ее эффективности. Проблема долговечности уже не стоит, инкапсуляция обеспечивает до 15-20 тысяч часов непрерывной работы. Эффективности преобразования солнечного света в батареях пока не высоки и составляют лишь 4-5%. При той же себестоимости материалов и производства, пластиковые солнечные батареи станут конкурентоспособными на рынке только при достижении эффективности 6-7%.

Стоимость производства солнечных батарей является сейчас критической для развития всей солнечной энергетики. Кремниевые солнечные батареи известны уже более чем полвека. Эффективности преобразования света в кремниевых батареях достигают 20%, а срок службы – более 25 лет. В США и Европе 1 кВт/ч энергии, полученной от солнечных батарей, сейчас стоит около 30 центов. Это в 2-5 раз больше стоимости электроэнергии от обычных источников (ТЭС или АЭС) [11]. Прогнозы показывают, что цена получаемой от кремневых солнечных батарей энергии вряд ли может опуститься ниже чем 10 центов за 1 кВт/ч [9]. Учитывая, что энергия сейчас становится стратегическим ресурсом, многие страны вкладывают капитал в создание собственных больших парков солнечных батарей. К ним, в первую очередь, относятся Япония, Германия и США, занимающие, соответственно, 1-е – 3-е места по степени использования альтернативных источников энергии [11]. Реально, использование солнечных батарей окупается лишь в тех немногих случаях, когда потребитель удален от других источников энергии. Например, так решается проблема энергоснабжения маяков, горнолыжных баз и др.

Органическая электроника предлагает

весьма привлекательную и, самое главное, дешевую альтернативу кремниевым батареям. Согласно расчетам, стоимость 1 кВт/ч, производимого органическими батареями, должна составить 1-2 цента [9].

Над решением проблемы эффективности органических солнечных батарей работают несколько западных компаний. Несомненным лидером среди них является компания Konarka Technologies, которая впервые сертифицировала 5% органическую солнечную батарею в 2006 году [4]. Компания активно разрабатывает новые электронодонорные полимеры (полупроводники р-типа) с целью улучшения характеристик фотовольтаических устройств.

Основой технологии современных пластиковых батарей является использование соединений фуллеренов в качестве электроакцепторных материалов. Именно батареи на основе соединений фуллеренов дают эффективности 4-5%, тогда как все другие известные акцепторные материалы не позволяют перешагнуть порог в 1-1.5%. Поэтому материалы на основе фуллеренов являются незаменимыми для производства органических солнечных батарей. Снижение стоимости фуллереновых материалов резко понизит себестоимость самих солнечных батарей. Тогда конкурентоспособными на рынке могут стать уже батареи с достигнутой эффективностью 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ передовых разработок в области органической электроники и перспектив рынка товаров на основе органической электроники позволяет сделать следующие основные выводы.

Научные разработки в области органических светоизлучающих диодов (ОСИДов) уже фактически не требуются. Продукция на основе ОСИДов уже имеется на рынке. Основными производителями являются десятки известных нам компаний: Sony, LG, Philips, Samsung, Konica, Fujitsu и мн. другие. Объем рынка уже сейчас достаточно велик (около 1.5 миллиардов долларов) и

обещает вырасти в несколько раз в ближайшие годы, когда коммерчески доступными станут широкоформатные дисплеи на основе ОСИДов.

Для вывода пластиковых солнечных батарей на рынок необходимы научно-технические разработки. Исследования должны привести к созданию новых материалов, обеспечивающих эффективности преобразования света в батареях около 6-7% и/или понизить стоимость производства тех материалов, которые используются в настоящее время. Если состав и структура электроно-донорного материала в батареях может варьироваться в широких пределах, то акцепторный материал неизменно должен быть соединением фуллеренов. Все другие классы акцепторных материалов дают существенно худшие эффективности в батареях. В настоящее время коммерчески доступны два органических соединения фуллерена, используемые в органической фотовольтаике. Это метиловые эфиры C_{61} и C_{71} фенилбутановых кислот, называемые, [60]PCBM и [70]PCBM, соответственно. Стоимость этих соединений фуллеренов весьма высока и составляет от 600 до 400 долларов за 1 г [60]PCBM и от 700 до 1000 долларов за 1 г [70]PCBM.

Коммерциализация изделий на основе органических транзисторов произойдет в ближайшие годы. Усилия многих исследовательских центров (в основном, коммерческих и полукommerческих) нацелены на разработку новых органических полупроводников n-типа, в особенности тех из них, которые сочетают хорошие электрические характеристики со стабильностью транзисторов на воздухе и их растворимостью в органических растворителях [12]. Таких материалов описано пока лишь два. Один из них, это соединение фуллерена C_{84} - [84]PCBM [13]. Стоимость [84]PCBM пока вероятно высока (около 1 тысячи долларов за 10 мг [14]) для его широкого использования. Малая доступность фуллерена C_{84} вряд ли позволит существенно понизить цену

этого материала в будущем. Другим таким соединением является дицианозамещенный N,N' -диалкилперилендиимид [15,16]. Этот материал также пока не является коммерчески доступным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hecker K. VDMA - The German Engineering Federation, Organic Electronics Association, Frankfurt, Germany, www.oe-a.org.
2. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. *Adv. Funct. Mater.*, 11, P.15-26. (2001).
3. Brabec C., Haugh J.A., Schilinsky P., Waldauf C. *MRS Bullet.*, V.30, P.50 (2005).
4. Konarka Technologies, <http://www.konarkatech.com>.
5. Technologies for Polymer Electronics TPE-06. Rudolstadt, Germany, 16-18 May, P. 12 (2006).
6. Chang E., Gathright W., Edelman L., Tu W. INTEL report. Bridging the CMOS Barrier, MAY 17, 2005 SENIOR SOLUTIONS, LLC, mri63.adtech.icair.org:7777/.../docs/PAGE/IVIPG/f_edu/college/MSE376sp05_M.Hersam/doc/Project3_Group1.pdf
7. www.polyapply.org/polyscene/polyscene_documents/PolySceneD2.pdf
8. www.oled-info.com
9. Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E. *MRS Bullet.*, V.30, P.10 (2005).
10. Hoppe H., Sariciftci N. S. *J. Mater. Res.*, V.19, P.1924-1945 (2004).
11. <http://www.solarbuzz.com/StatsCosts.htm>
12. Katz H.E., Bao Z., Gilat S.L. *Acc. Chem. Res.*, V.34, P.359 (2001).
13. Anthopoulos T.D., Kooistra F.B., Wondergem H.J., Kronholm D., Hummelen J.C., de Leeuw D.M. *Adv. Mater.*, V.18, P.1679 (2006).
14. www.solennebv.com
15. Jones B.A. et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, V.43, P.6363 (2004).
16. Dodabalapur A. *Nature.*, V.434 (7030), P.151 (2005).