

Una breve aproximación a las características de los materiales orgánicos empleados como semiconductores en dispositivos electrónicos

An approach to the characteristics of the organic materials used as semiconductors in electronic devices

Recibido 1 Septiembre 2018,
 Aceptado 20 Octubre 2018

www.unipaz.edu.co

J. F. Martínez Suárez^{†a}

Resumen: En este trabajo se realiza una breve descripción de las características de los materiales orgánicos empleados como semiconductores en dispositivos electrónicos. La electrónica orgánica es una tecnología emergente y fascinante que será aplicada en dispositivos novedosos y competitivos en un futuro cercano. Aun son varios los retos que existen para llegar a tal fin, por ejemplo, se requiere alcanzar valores de movilidad electrónica mayores con materiales estables bajo condiciones atmosféricas reales (humedad, temperatura y resistentes a la oxidación). Por otro lado, se espera que con materiales altamente solubles la técnica de impresión convencional se convierta en una forma de procesamiento eficaz para obtener circuitos flexibles. **Palabras claves:** materiales orgánicos, semiconductores, dispositivos electrónicos.

Abstract: In this work, a brief description of the characteristics of the organic materials used as semiconductors in electronic devices is made. Organic electronics is an emerging and fascinating technology that will be applied to innovative and competitive devices in the near future. There are still several challenges to reach this end, for example, it is required to achieve higher electronic mobility values with stable materials under real atmospheric conditions (humidity, temperature, and resistance to oxidation). On the other hand, it is expected that with highly soluble materials the conventional printing technique will become an efficient way of processing to obtain flexible circuits. **Key words:** organic materials, semiconductors, electronic devices.

Muchas de las actividades cotidianas implica el uso de dispositivos electrónicos (Ejemplo: Celulares, computadoras, etc.). En las últimas décadas, los componentes de los dispositivos electrónicos se han basado en semiconductores inorgánicos y, en particular, en silicio^{1,2}. Sin embargo, debido a las limitaciones tecnológicas del silicio, actualmente se está dedicando un gran esfuerzo científico al desarrollo de la electrónica molecular^{3,4}. Los dispositivos electrónicos orgánicos ofrecen propiedades muy interesantes como son flexibilidad, bajo peso, sintonizabilidad química, procesabilidad, bajo costo y bio-compatibilidad⁵⁻¹¹. Por estos motivos, existe un gran interés en explotar las tecnologías a escala molecular que eventualmente podrían reemplazar a los dispositivos de silicio. Sin embargo, la utilización

de moléculas orgánicas en electrónica posiblemente no sustituirá completamente a los circuitos de silicio cristalino de alta densidad y velocidad, sí que se usará para algunas aplicaciones donde ahora se utilizan chips de silicio amorfo (por ejemplo en células solares y pantallas electrónicas) y, además, dará lugar a una gran variedad de nuevos usos y aplicaciones^{12,13}.

Las moléculas orgánicas y los polímeros que tienen un sistema conjugado (Figura 1), presentan enlaces covalentes dobles/triples y sencillos de forma alternada que permiten la deslocalización de electrones a través de la estructura molecular, permitiendo el transporte de cargas eléctricas y la interacción de manera eficiente con la luz¹⁴.

^a INIFTA, CONICET, 1900. La Plata-Argentina.

[†] fer18400@inifta.unlp.edu.ar

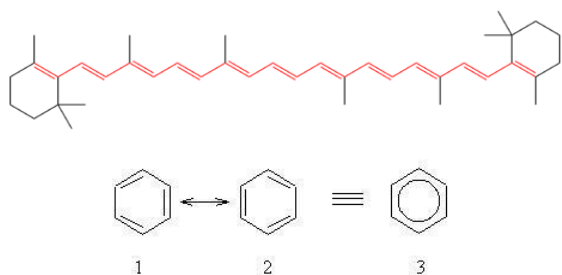


Fig. 1: Ejemplos de sistemas conjugados

Estas moléculas son principalmente heterociclos o cadenas aromáticas y representan la familia de polímeros, oligómeros, sales o complejos orgánicos conductores y/o semiconductores (Figura 2).

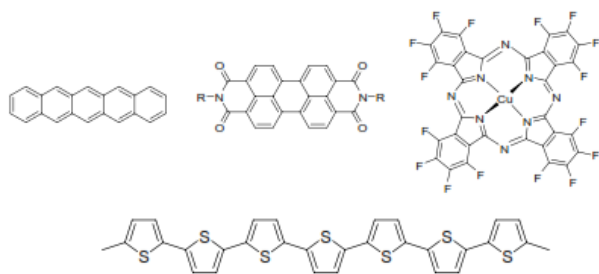


Fig. 2: Ejemplos de semiconductores orgánicos

Los dispositivos electrónicos para el desarrollo de materiales orgánicos conductores y semiconductores son los transistores de efecto de campo (*OFETs*), los dispositivos emisores de luz (*OLEDs*), las celdas solares (*OPVs*) y los sensores. Entre algunos de los ejemplos de aplicaciones en circuitos integrados de bajo costo con estos dispositivos se tiene: pantallas flexibles a base de *OLEDs*, papel electrónico, tarjetas inteligentes e identificadores de radio frecuencia¹⁵⁻²⁰.

Clasificación

Los semiconductores orgánicos, dependiendo del tamaño de la molécula que constituye la capa semiconductor se puede distinguir entre polímeros (y copolímeros) y moléculas pequeñas (Figura 3). Los sistemas conjugados presentan ventajas en el contexto de la electrónica molecular, la extensión del sistema conjugado favorece el transporte de carga a través de la deslocalización intramolecular o intermoleculares

de los electrones o huecos, por este motivo la investigación abarca moléculas relativamente pequeñas hasta estructuras poliméricas que presenten esta característica estructural. Ambos materiales tienen ventajas e inconvenientes dependiendo de sus características.

Los materiales poliméricos son moléculas grandes, o macromoléculas, compuestas de muchas subunidades repetidas (monómeros), que presentan un restringido desorden por estar unidas mediante enlaces covalentes. La deslocalización de carga se encuentra favorecida por su extensa estructura conjugada. Sin embargo, la poli-dispersidad de los materiales poliméricos debido a los métodos de síntesis es un serio inconveniente. El material polimérico muy frecuentemente no presenta idéntica composición debido a la mezcla de compuestos que lo constituyen, lo cual dificulta la reproducibilidad y el posterior empleo en dispositivos electrónicos. Además, algunos polímeros presentan una menor movilidad de carga con respecto a moléculas de menor tamaño, esto se debe a la baja cristalinidad y defectos en las cadenas. Por otro lado, su elevado peso molecular facilita la formación de películas finas al aplicarlos en disolución, a modo de tintas, lo cual representa un menor costo en la producción de dispositivos.

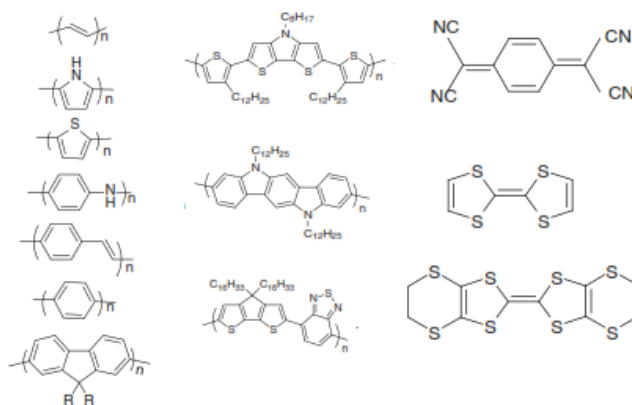


Fig. 3: Ejemplos de polímeros (y copolímeros) y moléculas pequeñas

La estructura conjugada de las moléculas pequeñas se encuentra constituida por anillos aromáticos o hetero-aromáticos que se

encuentran unidos a través de enlaces sencillos, dobles, o fusionados para formar sistemas policíclicos. La reproducibilidad de sus propiedades se puede garantizar debido a la metodología de síntesis, esto permite obtener un compuesto de pureza y composición conocida.

El procesamiento se puede realizar por película fina en solución o por sublimación a alto vacío, debido al bajo peso molecular. La formación de películas finas en solución permite un menor costo en la producción de dispositivos electrónicos. Por otro lado, las películas delgadas formadas a partir de sublimación de alto vacío permiten la obtención de *films* más ordenados en estado sólido, favoreciendo el transporte de carga.

Dependiendo del tipo de portador se tiende a denominar a los semiconductores transportadores de electrones (tipo-n) y semiconductores transportadores de huecos (tipo-p), por analogía con la terminología procedente de los materiales inorgánicos. Los semiconductores orgánicos transportadores electrones (Figura 4), deben tener un orbital molecular no ocupado de más baja energía (*LUMO*) que corresponda energéticamente con la función trabajo del electrodo de Ag o Al (cátodo), generalmente baja, y con los materiales adyacentes. Las moléculas orgánicas con altos valores del orbital *LUMO* presentan poca estabilidad frente a condiciones ambientales, tales como oxígeno o vapor de agua, conduciendo a la formación de trampas, esto se debe a la reacción entre portador de carga negativa y el agente ambiental. Por otro lado, los semiconductores orgánicos transportadores de huecos (Figura 4) deben tener una energía del orbital molecular ocupado de más energía (*HOMO*) bien alineada con la función de trabajo del electrodo (ánodo) y con los otros materiales empleados en la fabricación del dispositivo electrónico. El Óxido de Indio-Estaño (*ITO*) es un electrodo comúnmente empleado como ánodo, con función trabajo de aproximadamente 4.7 eV. La mayoría de los semiconductores orgánicos pertenecen a este grupo.

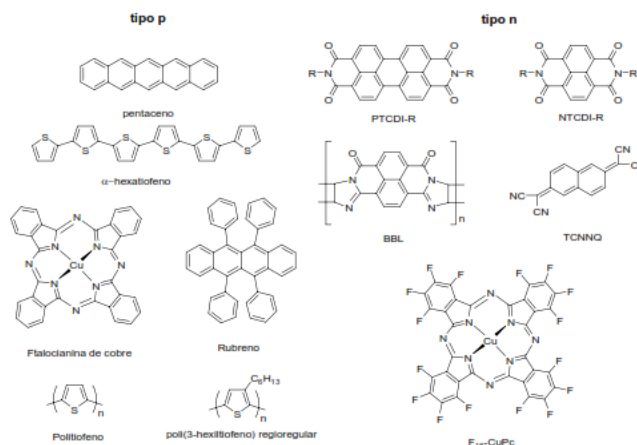


Fig. 4: Ejemplos de semiconductores orgánicos tipo p y n.

Requerimientos generales de los materiales semiconductores

Las características principales que deben cumplir los semiconductores orgánicos para ser implementados en dispositivos electrónicos se dividen en dos grupos, propiedades necesarias²¹⁻²⁴ y propiedades deseables²⁵⁻³².

Dentro de las propiedades necesarias podemos destacar:

- Moléculas π -conjugadas con bajo potencial de oxidación para el caso de semiconductores tipo p o con alta afinidad electrónica para semiconductores tipo n. Los sistemas π -conjugadas proporcionan orbitales *HOMO* y *LUMO* energéticamente accesibles para el transporte eléctrico. Además, permiten una deslocalización intramolecular eficiente de la carga y facilitan la cesión o transporte entre moléculas al maximizar el solapamiento espacial de la carga deslocalizada con los estados electrónicos de una molécula adyacente. En los materiales tipo p es necesario además un potencial de ionización bajo, en torno a 5 eV, para facilitar la inyección de carga positiva (huecos) desde los electrodos metálicos al *HOMO*. Por el contrario, en materiales semiconductores tipo n, es la afinidad electrónica la que debe ser suficientemente alta, de forma que permita la inyección eficiente de electrones en el *LUMO*.

Esta afinidad electrónica tiene un límite superior de 3-4 eV por problemas de estabilidad ambiental.

- Solapamiento electrónico intermolecular de los orbitales *HOMO* o *LUMO* de moléculas adyacentes. Esto depende del tipo de interacción entre las moléculas del semiconductor, del tamaño de las mismas, de la simetría molecular y de la estructura del cristal.
- Buena formación de películas delgadas. Para conseguir un transporte de carga eficaz se requiere una lámina semiconductor continua, ordenada y compacta. Se obtienen buenas movilidades en láminas policristalinas altamente orientadas, en las que las direcciones de transporte en los granos son paralelas a la superficie del dieléctrico.
- La pureza química del semiconductor. Las impurezas son sitios de atrapamiento y eliminación de carga móvil en las láminas del semiconductor.
- Estabilidad frente al O₂ y H₂O del ambiente.

Dentro de las propiedades deseables cabe destacar las siguientes:

- Buena solubilidad. Existen modificaciones a la cadena conjugada que pueden mejorar la solubilidad. Sin embargo, es necesario analizar el efecto de la modificación evitando provocar cambios perjudiciales en el empaquetamiento del cristal y como consecuencia, en las propiedades de la lámina semiconductor.
- Baja densidad de vacantes, lo que se consigue mediante la optimización de la cristalinidad de la película delgada. Por esta razón, es muy importante controlar la calidad morfológica de la película generada sobre la superficie del dieléctrico en caso de un *OFET*.
- Contactos óhmicos o fenómenos de resistencia a la inyección de carga, asociados a la diferencia de energía entre el *LUMO* del semiconductor y el nivel de Fermi del metal para materiales tipo n y entre el *HOMO* del semiconductor y el nivel de Fermi del metal para materiales tipo p.

CONCLUSIONES

En los últimos años, muchos aspectos de la investigación en electrónica orgánica han progresado, y el ritmo del progreso ha continuado acelerándose. Los nuevos enfoques de materiales, dispositivos y fabricación continúan apareciendo en la bibliografía. En este sentido, Las empresas, universidades e institutos de todos los tamaños están involucradas en diversos aspectos de la investigación y dedican muchos esfuerzos para ampliar nuestra comprensión del campo de la electrónica orgánica.

REFERENCIAS

1. Garlapati SK, Divya M, Breitung B, Kruk R, Hahn H, Dasgupta S. Printed Electronics Based on Inorganic Semiconductors: From Processes and Materials to Devices. *Adv Mater.* 2018;1707600:1707600. [doi:10.1002/adma.201707600](https://doi.org/10.1002/adma.201707600)
2. Yu KJ, Yan Z, Han M, Rogers JA. Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics. *npj Flex Electron.* 2017;1(4):1-14. [doi:10.1038/s41528-017-0003-z](https://doi.org/10.1038/s41528-017-0003-z)
3. Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem Rev.* 2016;116(7):4318-4440. [doi:10.1021/acs.chemrev.5b00680](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680)
4. Mas-torrent M, Rovira C. Transistores de efecto de campo basados en moléculas orgánicas (OFETs). *An Quím.* 2009;105(1):18-24.
5. Zheng G, Cui Y, Karabulut E, Wågberg L, Zhu H, Hu L. Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices. *MRS Bull.* 2013;38(4):320-325. [doi:10.1557/mrs.2013.59](https://doi.org/10.1557/mrs.2013.59)
6. Kaltenbrunner M, White MS, Głowacki ED, et al. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nat Commun.* 2012;3. [doi:10.1038/ncomms1772](https://doi.org/10.1038/ncomms1772)
7. Henson ZB, Müllen K, Bazan GC. Design strategies for organic semiconductors beyond the molecular formula. *Nat Chem.* 2012;4(9):699-704. [doi:10.1038/nchem.1422](https://doi.org/10.1038/nchem.1422)
8. Irimia-Vladu M, Głowacki ED, Voss G, Bauer S, Sariciftci NS. Green and biodegradable electronics. *Mater Today.* 2012;15(7-8):340-346. [doi:10.1016/S1369-7021\(12\)70139-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70139-6)
9. Brenner TM, Egger DA, Kronik L, Hodes G, Cahen D. Hybrid organic - Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nat Rev Mater.* 2016;1(1). [doi:10.1038/natrevmats.2015.7](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7)

10. Irimia-Vladu M. "Green" electronics: Biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chem Soc Rev.* 2014;43(2):588-610. [doi:10.1039/c3cs60235d](https://doi.org/10.1039/c3cs60235d)
11. Ruiz C, García-Frutos EM, Hennrich G, Gómez-Lor B. Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability. *J Phys Chem Lett.* 2012;3(11):1428-1436. [doi:10.1021/jz300251u](https://doi.org/10.1021/jz300251u)
12. Ahmad S. Organic semiconductors for device applications: Current trends and future prospects. *J Polym Eng.* 2014;34(4):279-338. [doi:10.1515/polyeng-2013-0267](https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0267)
13. Mishra A, Bäuerle P. Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology. *Angew Chemie - Int Ed.* 2012;51(9):2020-2067. [doi:10.1002/anie.201102326](https://doi.org/10.1002/anie.201102326)
14. Murry JM. *Química Orgánica*. 8th ed. Cengage Learning; 2012.
15. Swist A, SOŁODUCHO J. Organic semiconductors – materials of the future? *Chemik.* 2012;66(4):293-296.
16. Liu J, Zhang H, Dong H, et al. High mobility emissive organic semiconductor. *Nat Commun.* 2015;6(May):1-8. [doi:10.1038/ncomms10032](https://doi.org/10.1038/ncomms10032)
17. Wager JF, Keszler DA, Presley RE. *Transparent Electronics*. 1st ed. Springer US; 2008.
18. Chamorro Posada P, Martín Gil J, Pablo MR, Navas Gracia LM. *Fundamentos de La Tecnología Oled*. Mata Digital; 2008.
19. Tsujimura T. *OLED Display Fundamentals and Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2017.
20. Logothetidis S, ed. *Handbook of Flexible Organic Electronics. Materials, Manufacturing and Applications*. 1st ed. Woodhead Publishing; 2015.
21. Facchetti A. Semiconductors for organic transistors. *Mater Res.* 2007;10(3):28-37. [doi:10.1146/annurev.ms.08.080178.000531](https://doi.org/10.1146/annurev.ms.08.080178.000531)
22. Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt Mater (Amst).* 2016;58:51-60. [doi:10.1016/j.optmat.2016.03.041](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.041)
23. Anthony JE, Facchetti A, Heeney M, Marder SR, Zhan X. N-Type organic semiconductors in organic electronics. *Adv Mater.* 2010;22(34):3876-3892. [doi:10.1002/adma.200903628](https://doi.org/10.1002/adma.200903628)
24. Katz HE, Lovinger AJ, Johnson J, et al. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature.* 2000;404(6777):478-481. [doi:10.1038/35006603](https://doi.org/10.1038/35006603)
25. Afzali A, Dimitrakopoulos CD, Breen TL. High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor. *J Am Chem Soc.* 2002;124(30):8812-8813. [doi:10.1021/ja0266621](https://doi.org/10.1021/ja0266621)
26. Pramanik C, Li Y, Singh A, et al. Water soluble pentacene. *J Mater Chem C.* 2013;1(11):2193-2201. [doi:10.1039/c3tc00278k](https://doi.org/10.1039/c3tc00278k)
27. Bai X, Zong K, Ly J, et al. Orientation Control of Solution-Processed Organic Semiconductor Crystals to Improve Out-of-Plane Charge Mobility. *Chem Mater.* 2017;29(17):7571-7578. [doi:10.1021/acs.chemmater.7b02771](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02771)
28. Diao Y, Shaw L, Bao Z, Mannsfeld SCB. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energy Environ Sci.* 2014;7(7):2145-2159. [doi:10.1039/C4EE00688G](https://doi.org/10.1039/C4EE00688G)
29. Jiang BY, Vegiraju S, Chiang AST, Chen MC, Liu CL. Low-voltage-driven organic phototransistors based on a solution-processed organic semiconductor channel and high: K hybrid gate dielectric. *J Mater Chem C.* 2017;5(38):9838-9842. [doi:10.1039/c7tc03455e](https://doi.org/10.1039/c7tc03455e)
30. Zorai S, Bourguiga R. Contact Resistance in Organic Thin Film Transistors: Application to Octithiophene (8T). *Int J Mod Phys Appl.* 2015;1(4):131-138.
31. Roh J, Lee T, Kang CM, et al. Injection-modulated polarity conversion by charge carrier density control via a self-assembled monolayer for all-solution-processed organic field-effect transistors. *Sci Rep.* 2017;7(December 2016):1-8. [doi:10.1038/srep46365](https://doi.org/10.1038/srep46365)
32. Wehenkel DJ, Koster LJA, Wienk MM, Janssen RAJ. Influence of injected charge carriers on photocurrents in polymer solar cells. *Phys Rev B.* 2012;85(125203):1-12. [doi:10.1103/PhysRevB.85.125203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125203)