

FLEXIBELE GEHEUGENS

Gewenst of niet, de digitalisering van onze samenleving gaat onverminderd verder. Onder de noemer het internet der dingen worden steeds meer dingen elektronisch met elkaar verbonden. Denk bijvoorbeeld aan een hartslagsensor in een T-shirt, een houdbaarheidssticker op een voedselverpakking of een vochtsensor voor landbouwgewassen die op afstand worden uitgelezen. Al deze nieuwe toepassingen stellen nieuwe eisen aan de gebruikte elektronica. Mechanische flexibiliteit, efficiëntie, prijs, en milieuvriendelijkheid worden belangrijker dan de prestaties. Deze nieuwe eisen vergen ook een nieuw soort elektronica.

De huidige generatie elektronica, gebaseerd op halfgeleiders als silicium en metalen als koper en goud, kan namelijk maar deels voldoen aan deze nieuwe eisen. Voor bijvoorbeeld het maken van een wegwerpsticker op een voedselverpakking die de houdbaarheid van het product bijhoudt is de huidige elektronica ongeschikt. De elektronica is te duur doordat het fabricatieproces vaak ingewikkelde processen op hoge temperaturen vergt en doordat de grondstoffen schaars zijn. Door de kristallijne structuur van de gebruikte materialen zijn ze niet flexibel, waardoor ze zouden breken als ze vervormd worden. Dan is er nog het probleem dat de gebruikte (zware) metalen, zoals lood, vaak giftig zijn en dus niet zomaar weggegooid kunnen worden.

Organische elektronica

Daarom wordt er voor deze applicaties onderzoek gedaan naar nieuwe materialen die aan de nieuwe eisen voor elektronica kunnen voldoen. Dit is de drijfveer van ons vakgebied van de organische elektronica, dat wil zeggen elektronica gebaseerd op koolwaterstoffen. Dit zijn over het algemeen polymeren of kleine moleculen die zich vormen tot plastics en daarmee zeer geschikt zijn voor toepassingen waar flexibiliteit gewenst is, zoals het beeldscherm in de openingfoto. Deze materialen zijn oplosbaar en daardoor eenvoudig te gebruiken voor het maken van elektronica door middel van technieken zoals spincoating of zelfs inkjetprinten. In combinatie met het feit dat de benodigde grondstoffen alomtegenwoordig zijn op aarde, leidt dit tot mogelijk zeer goedkope elektronica. De efficiënte fabricatie en het gebrek aan giftige elementen maken de organische elektronica ook een stuk milieu- en ener-

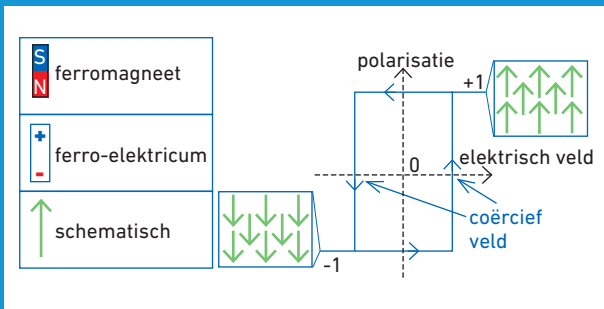
gievriendelijker dan traditionele anorganische varianten.

Ferro-elektrische geheugens

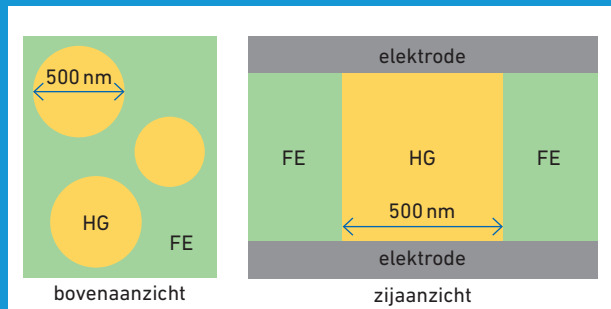
Een belangrijk onderdeel van veel elektronica is het permanente geheugen. Waar dit historisch vaak bestond uit ferromagnetische harde schijven, zijn tegenwoordig de elektrische *solid state drives* (SSD) in opmars. Helaas zijn beide technologieën grotendeels onvertaalbaar naar organische elektronica en er is nog geen winnende techniek voor organische geheugens. Wij doen onderzoek naar een van de potentiële geheugentechnologieën, namelijk organische ferro-elektrica. Ferro-elektricititeit is het minder bekende elektrische broertje van ferromagnetisme. Zoals een ferromagneet bestaat uit een verzameling magnetische dipolen, bestaat een ferro-elektricum uit elektrische dipolen. In plaats van magnetisatie, hebben we polarisatie: de som van alle dipolen per eenheid volume. Door het aanleggen van een elektrisch veld kunnen deze dipolen gericht worden. Wanneer het veld verwijderd wordt houden de dipolen hun richting. Dit leidt tot de karakteristieke polarisatie-hysterese curve in figuur 1. Deze curve is de basis van de toepassing als geheugen: er zijn twee stabiele polarisatietoestanden die dienen als de 0 en 1 van het geheugen en door het aanleggen van een veld groter dan het zogenoemde coërcieve veld, kun je de polarisatie omdraaien en daarmee het geheugen schrijven. Het schrijven van het geheugen is dus simpel te doen door middel van een spanning, maar het uitlezen is lastiger. Waar een ferromagnetisch geheugen direct is uit te lezen met bijvoorbeeld een magnetoweerstandssensor, is er voor een ferro-elektricum geen simpele techniek om direct de stand van de dipolen te



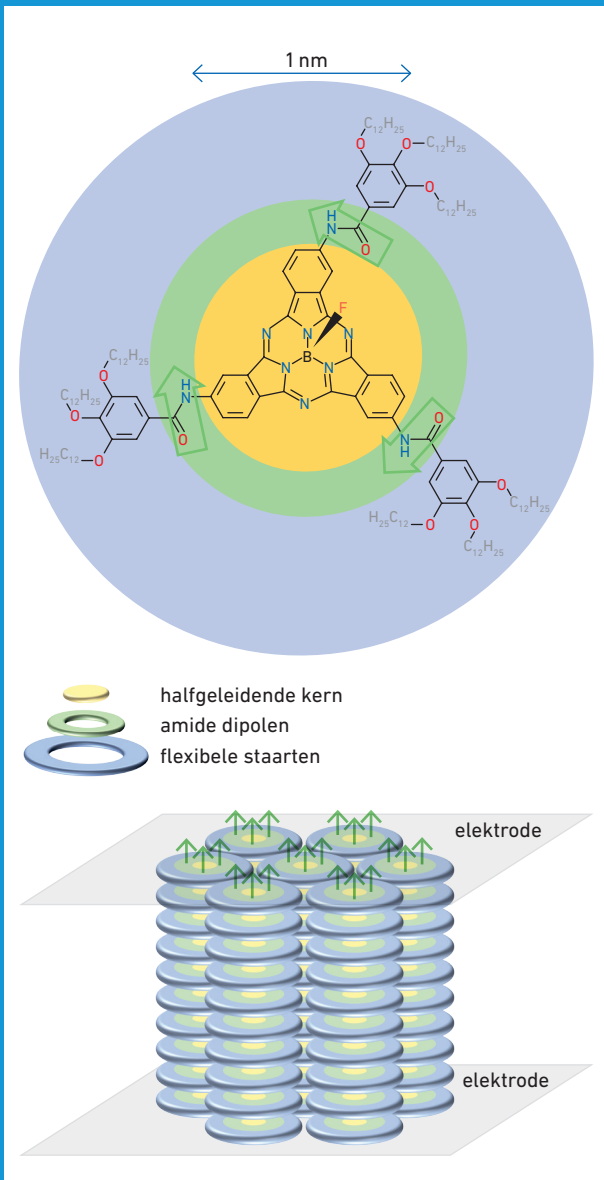
Tim Cornelissen studeerde technische natuurkunde aan de TU Eindhoven. Hij doet nu promotieonderzoek naar organische ferro-elektrica onder begeleiding van Martijn Kemerink aan de universiteit van Linköping, Zweden.



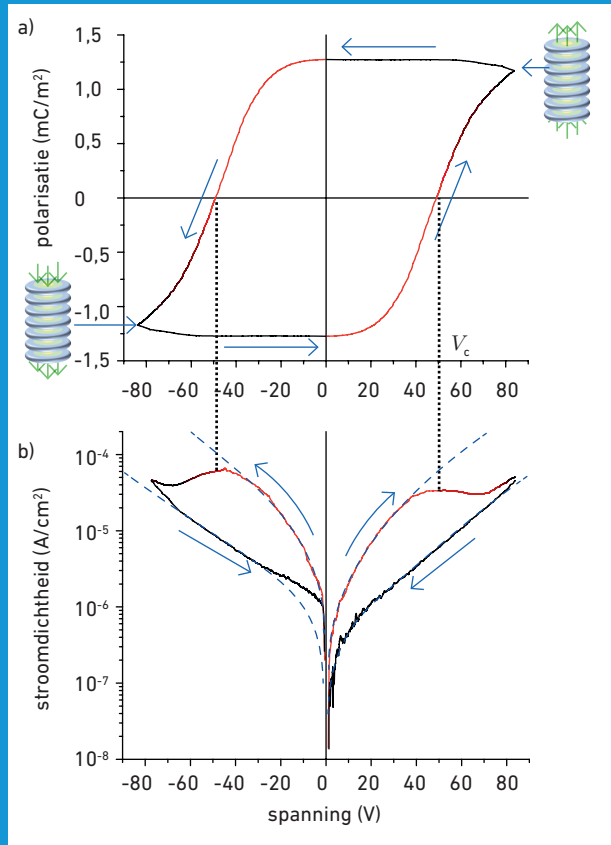
Figuur 1. Schematische weergave van ferro-elektrica en de hysteresecurve.



Figuur 2. Morfologie van huidige geheugens op basis van halfgeleiders (HG) en ferro-elektrica (FE).



Figuur 3. Het door ons ontworpen halfgeleidend en ferro-elektrisch molecuul. Merk ook de gelijkis met de morfologie in figuur 3 op.



Figuur 4. a) De polarisatiehysteresis en b) de bijbehorende stroom-spanningscurve. Het device schakelt van 'aan' (rood) naar 'uit' (zwart) precies bij de coërcieve spanning (V_c). Blauwe stippellijnen zijn fits aan bulk transportvergelijkingen.

bepalen. De enige directe manier is door een schrijfoperatie te doen en elektrisch te meten of de dipolen omgedraaid worden. De leesoperatie is dus destructief, wat natuurlijk ongewenst is voor een geheugen.

Ferro-elektrica en halfgeleiders

Vanwege het uitleesprobleem wordt er gezocht naar indirecte manieren om ferro-elektrische geheugens uit te lezen. Een veelbelovende techniek is het mixen van ferro-elektrica en halfgeleiders. Het idee hierachter is dat (het elektrische veld veroorzaakt door) de dipolen van het ferro-elektricum het ladingstransport in de halfgeleider beïnvloeden. Als de dipolen de ene kant op staan, geleidt de halfgeleider goed stroom, als ze de andere kant op staan, is er meer weerstand. Op deze manier kan de stand van de dipolen simpel uitgelezen worden door een spanning over de halfgeleider aan te leggen en de stroom te meten.

De werking van deze techniek is al aangetoond voor zowel anorganische als organische ferro-elektrica en halfgeleiders. Voor de organische materialen gebruikt men twee polymeren die gemixt worden en spontaan fasescheiding vertonen [1]. Dit levert een morfologie op zoals in figuur 2: halfgeleidende kolommen in een ferro-elektrische matrix. Afhankelijk van de elektrodes is er een injectiebarrière die de injectie van ladingstraggers van de elektrode naar de halfgeleiders belet. De ferro-elektrische polarisatie kan deze barrière nu verlagen of verhogen. Als de polarisatie dus de ene kant op staat is de barrière laag en zal er een stroom lopen, en als de polarisatie omdraait is de barrière hoog en loopt er geen stroom. We hebben hier te maken met een grensvlakeffect en dus geen modulatie van de bulkgeleiding in de halfgeleider. Dit betekent dat het effect sterk afhankelijk is van de exacte morfologie van de materialen, die lastig te beheersen is doordat het mixen een wanordelijk proces is. Daarnaast wordt de minimumgrootte van een geheugenelement beperkt door de grootte van de domeinen die typisch 500 nm is.

Een nieuw materiaal

Dit is waar ons onderzoek de volgende stap zet. In plaats van gebruik te maken van twee afzonderlijke materialen, een halfgeleider en een ferro-elektricum, hebben wij samen met chemici en fysici in Eindhoven en Madrid een materiaal ontworpen dat zowel ferro-elektrisch als halfgeleidend is [2]. Dit molecuul, SubPc-amide, is te zien in figuur 3 en bestaat uit drie delen: een pi-geconjugeerde kern, drie dipolaire amidegroepen en lange flexibele alkylstaarten. De kern zorgt voor de halfgeleidende eigenschappen, de amide-groepen zijn de ferro-elektrische dipolen en de staarten maken het molecuul oplosbaar.

Deze moleculen organiseren zichzelf in kolommen zoals in figuur 3, die op hun beurt een vloeibaar kristal vormen. Deze zelforganisatie is grotendeels gedreven door de amide dipolen die elkaar aantrekken en graag allemaal dezelfde kant op wijzen. Al deze dipolen bij elkaar opgeteld geven de ferro-elektrische polarisatie. Als je nu een elektrisch veld aanlegt, zullen de dipolen zich willen richten naar dit veld. Door de lange alkylstaarten hebben de moleculen nog een zekere mobiliteit en de dipolen kunnen zich fysiek omdraaien. Op deze manier is het materiaal dus ferro-elektrisch: er is een (bistabiele) polarisatie die om te draaien is door een veld aan te leggen, wat resulteert in de hysteresecurve in figuur 4a.

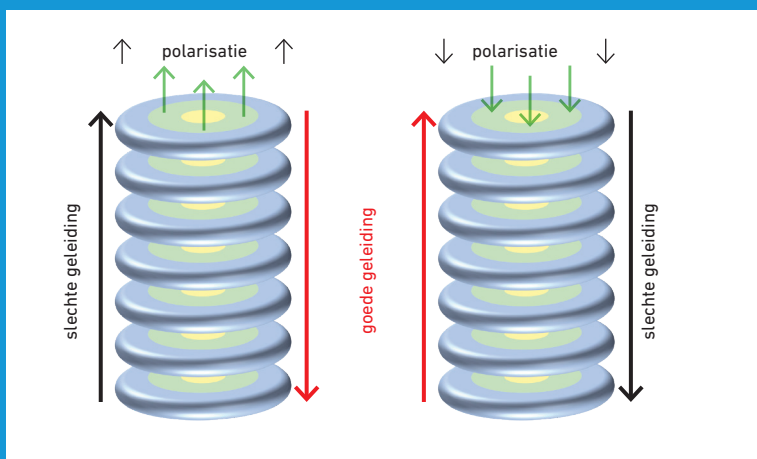
Asymmetrisch ladingstransport

Dankzij de pi-geconjugeerde kern is het materiaal ook halfgeleidend: ladingen kunnen langs de as van molecuul naar molecuul 'hoppen'. En dit is waar het interessant wordt. De dipolen zitten heel dicht bij dit ladingstransport, en de bewegende ladingen voelen de elek-

trische potentiaal die zij veroorzaken. Deze potentiaal heeft de vorm van een asymmetrische zaagtand. Als gevolg wordt ook het ladingstransport asymmetrisch: de geleiding de ene kant op is groter dan de andere kant op. Als we de dipolen en daarmee de polarisatie omdraaien, draait ook de asymmetrie om. Dit is schematisch weergegeven in figuur 5: de geleiding is klein als de polarisatie en stroomrichting parallel zijn en groot als ze tegengesteld zijn gericht. Een meer gedetailleerde uitleg van de werking van dit proces is te vinden in het kader *Asymmetrisch Marcushoppen*. Dit levert uiteindelijk de stroomspanningscurve in figuur 4b op.

“We hebben het gewenste geheugenprincipe bereikt.”

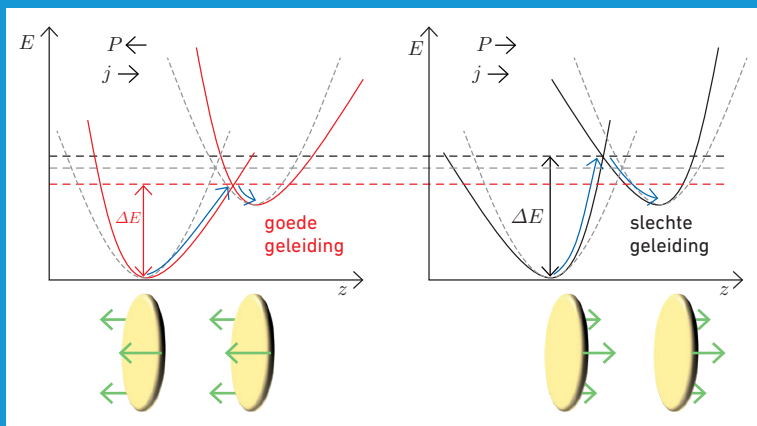
Komend van hoge positieve spanning en daarmee positieve polarisatie, loopt er weinig stroom en is het device in de 'uit'-stand. Als we nu de spanning langzaam negatief maken, draait de stroomrichting om, terwijl de polarisatie onveranderd blijft. Er loopt nu een grote stroom en het device is in de 'aan'-stand. Als we nu de spanning verder verlagen tot beneden de coërcieve spanning, zal ook de polarisatie omdraaien en schakelt het device weer naar de 'uit'-stand. Hiermee hebben we dus het gewenste geheugenprincipe bereikt. Met een hoge spanning kan de polarisatie geschakeld worden en daarmee het geheugen geschreven, om het vervolgens uit te lezen door de stroomsterkte te bepalen bij lage spanning. Buiten dat dit materiaal interessant is vanwege de toepassing als geheugen, is het fysisch gezien ook heel interessant. We hebben hier te maken met bulk asymmetrisch ladingstransport. Dit is te zien aan de stroomspanningscurve in figuur 4 die we kunnen fitten met ohmse en door ruimtelading gelimiteerde transportvergelijkingen, die beide bulk ladingstransport beschrijven. Dit bulkeffect is uniek, want asym-



Figuur 5. Schematische weergave van de koppeling tussen ladingstransport (in de richting van de grote pijlen) en polarisatie.

ASYMMETRISCH MARCUSHOPPEN

Ladingstransport in wanordelijke organische materialen wordt over het algemeen beschreven als thermisch geactiveerd tunnelen. Ladingen zijn grotendeels gebonden aan een molecuul, maar kunnen door middel van thermische activatie overspringen naar het volgende molecuul. De Marcustheorie beschrijft dit zogenaamde hoppen door ieder molecuul te beschouwen als een parabolische potentiaalput. Door de wanorde in het materiaal heeft iedere parabool een andere beginhoogte. Om te hoppen tussen moleculen moet een lading een energiebarrière overwinnen die wordt bepaald door het kruispunt van de twee parabolen, zoals weergegeven in figuur 6. Normaliter zijn de parabolen symmetrisch en daarom het ladingstransport ook. De ferro-elektrische dipolen in het materiaal introduceren echter een asymmetrische potentiaal. De parabolen worden hierdoor asymmetrisch en, zoals in figuur 6 te zien is, leidt dat tot een lagere of hogere barrière, afhankelijk van de richting van de asymmetrie. Afhankelijk van de polarisatierichting wordt de barrière dus hoger (of lager) en het ladingstransport dus moeilijker (of makkelijker). In realiteit is het effect nog subtieler dan hier uitgelegd en is het eigenlijk de veldafhankelijkheid van het ladingstransport die voor de asymmetrie zorgt. Maar daarvoor verwijst ik graag naar onze publicatie [2].



Figuur 6. Schematisch overzicht van Marcus-hoppen in een asymmetrisch potentiaallandschap.

metrische stroom-spanningscurves zijn normaliter het gevolg van grenslakeffecten. Dit was het geval in figuur 2, maar denk bijvoorbeeld ook aan een diode, waar de stroom maar een kant op kan lopen door het grenslak tussen een n- en een p-type halfgeleider. Onze techniek heeft een aantal voordelen naast de eerdergenoemde algemene voordelen van organische elektronica. In principe zou iedere kolom één bit van het geheugen kunnen zijn, wat met een kolombreedte van enkele nanometers leidt tot een zeer grote geheugendichtheid. Verder is de werking niet exclusief voor de SubPc-amide; we hebben meerdere moleculen gemaakt volgens hetzelfde ontwerp-principe, die hetzelfde gedrag vertonen. Dit geeft veel flexibiliteit om met behulp van organische chemie de moleculen aan te passen om de geheueigenschappen te verbeteren.

Een flexibele toekomst

We hebben dus aangetoond dat het principe van het combineren van ferro-elektrischeit en halfgeleiding in een molecuul werkt. Er zijn nog wel enkele problemen die applicatie in de weg staan. Zo is de fabricatie van grote aantallen reproduceerbare geheugens problematisch. Ook zijn de geheugens van de huidige materialen nogal vergeetachtig en raken ze hun polarisatie binnen enkele minuten kwijt. In eerder werk hebben we echter al laten zien dat deze vergeetachtigheid eenvoudig te verhelpen is door de staarten van de moleculen te veranderen. Verder kunnen we nu kijken of er nog meer interessante effecten optreden door het unieke samenspel van ferro-elektrischeit en geleiding. Zo zouden deze materialen ook interessant kunnen zijn in zonnecellen, waar de asymmetrische potentiaal kan helpen om de door licht gegenereerde ladingen te scheiden. Deze materialen zijn dus niet alleen mechanisch, maar ook functioneel flexibel en kunnen daarmee bijdragen aan de toekomst van flexibele elektronica.

REFERENTIES

- 1 K. Asadi et al., *Nature Materials* 7, 547 (2008).
- 2 A. V. Gorbunov et al., *Science Advances* 3, e1701017 (2017).