

## AUTOREFERAT

### Od wybranych zagadnień elektroniki organicznej do uniwersalnej maszyny przeznaczonej do analizy zjawisk zachodzących w gęstych układach wieloskładnikowych

#### 1. Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Studia wyższe w zakresie fizyki (specjalność fizyka doświadczalna) na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego ukończyłem w 1987 roku. W 1984 roku, będąc na 4 roku fizyki, podjąłem naukę na studiach dziennych na kierunku Elektronika (specjalność aparatura elektroniczna) na Wydziale Elektrycznym Politechniki Łódzkiej, które ukończyłem w 1990 roku. W latach od 1988 do 1992 pracowałem w firmach wytwarzających elektroniczną aparaturę pomiarową. W marcu 1993 roku rozpocząłem pracę na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w Instytucie Polimerów w zespole profesora Mariana Kryszewskiego.

Swoją pracę naukową zacząłem od badań zjawiska fotoprzewodnictwa w półprzewodnikach polimerowych wykazujących przewodnictwo dziurowe, które domieszkowane były związkami małowcząsteczkowymi stanowiącymi akceptory elektronów. Celem prowadzonych prac było określenie wpływu powinowactwa elektronowego akceptorów oraz kompleksów donorowo-akceptorowych z przeniesieniem ładunku na fotoprzewodnictwo badanych układów. Dużą część tych prac zrealizowałem w ramach doktorskiego grantu promotorskiego, finansowanego przez KBN (3 T09 A 139 16). Dominującą techniką pomiarową była metoda kserograficzna polegająca na badaniu fotoindukowanych zaników potencjału powierzchniowego. Do tego celu zbudowałem urządzenie przeznaczone do badania kwantowej wydajności fotogeneracji nośników ładunku w półprzewodnikach organicznych. Wyniki moich badań i prac konstrukcyjnych opublikowane zostały w czasopismach naukowych, komunikatach konferencyjnych, sprawozdaniach z tematów badawczych realizowanych w Instytucie Polimerów PŁ (od roku 1998 w Katedrze Fizyki Molekularnej PŁ) i stanowiły podstawę mojej pracy doktorskiej zatytułowanej „Fotogeneracja nośników ładunku w wielocząsteczkowych kompleksach donorowo-akceptorowych”. Pracę tę wykonałem pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka Ulańskiego i po jej obronie uzyskałem w 2001 roku stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii.

Od roku 1999, jednocześnie z pracami poświęconymi badaniom fotoprzewodnictwa, nawiązałem współpracę z prof. dr. hab. Tadeuszem Pakułą, twórcą nowych metod symulacyjnych przeznaczonych do badania złożonych układów molekularnych oraz mgr. Piotrem Polanowskim zatrudnionym w Katedrze Fizyki Molekularnej. Efektem podjętych działań było powstanie koncepcji dedykowanego analizatora zjawisk zachodzących w polimerach, roztworach półprzewodników organicznych i innych układach molekularnych opartego na algorytmie dynamicznej cieczy sieciowej (*w j. ang.* Dynamic Lattice Liquid - DLL).

#### 2. Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

W 2001 roku zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w dotychczasowym miejscu pracy. Nadal kontynuowałem badania fotoprzewodnictwa w półprzewodnikach organicznych, jednak obszar moich prac badawczych uległ poszerzeniu o zagadnienia dotyczące transportu nośników ładunku w półprzewodnikach organicznych oraz właściwości elektrycznych organicznych cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych (*w j. ang.* organic photovoltaic – OPV) i organicznych cienkowarstwowych tranzystorów z efektem polowym (*w j. ang.* organic thin film transistor – OTFT).

Jednocześnie kontynuowałem prace nad opracowaniem modułów elektronicznych wchodzących w skład dedykowanego analizatora - równoległej maszyny DLL.

##### 2.1. Uczestnictwo w badawczych projektach krajowych i europejskich

Od chwili uzyskania stopnia doktora uczestniczyłem, jako wykonawca, w 14 projektach finansowanych przez UE, KBN oraz MNiSW. Obecnie uczestniczę, jako wykonawca, w 3 projektach finansowanych przez NCN. Pełną listę tych projektów przedstawiam w Załączniku 5a.

##### 2.2. Kierowanie badawczym projektem krajowym

W latach 2005-2008 kierowałem realizacją grantu KBN 3 T08E 034 28 pt. "Wyznaczanie ruchliwości nośników ładunku w fotoprzewodnikach organicznych zmodyfikowaną metodą pomiaru przejściowego fotoprądu skrośnego". W ramach tego projektu dokonałem rozbudowy urządzenia, wytworzonego

wcześniej przeze mnie w ramach realizacji pracy doktorskiej, o stanowisko do pomiarów czasu przelotu nośników ładunku (z.j. ang. Time of Flight – TOF), a także dokonałem przy jego pomocy pomiarów czasu przelotu nośników ładunku w półprzewodnikach organicznych.

### **2.3.     Udział w sieciach badawczych**

W latach od 2004 do 2010 uczestniczyłem, jako wykonawca w 3 europejskich sieciach badawczych oraz w jednym programie europejskim, których listę przedstawiam w Załączniku 5a.

### **2.4.     Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych i akademickich**

Od 2001 roku odbyłem krótkoterminowe naukowe staże zagraniczne:

2002, 2003     2 staże w Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Moguncja, Niemcy.

W tym ośrodku wykonywałem cienkie warstwy organicznych półprzewodników przeznaczonych do pomiarów kwantowej wydajności fotogeneracji metodą kserograficzną. Inną tematyką była praca nad koncepcją i rozwiązaniami konstrukcyjnymi automatu komórkowego DLL.

2003, 2004     3 staże w Ústav Makromolekulární Chemie AV ČR, Praga, Republika Czeska.

Podczas pobytu na tych stażach prowadziłem pomiary impulsowych fotoprądów przejściowych w celu wyznaczenia czasu przelotu nośników ładunku. Wyniki tych badań posłużyły mi do analizy mechanizmów transportu nośników ładunku. Dokonałem również modernizacji, istniejącego w tamtejszym laboratorium, stanowiska badawczego do pomiarów czasu przelotu nośników ładunku TOF (Załącznik 6a).

2008           2 staże w Universite Claude Bernard Lyon 1, Francja.

W trakcie tych staży dokonałem pomiarów pojemności złącz półprzewodnikowych metodą spektroskopii impedancyjnej.

2011           1 staż w Ecole Polytechnique, Paryż, Francja.

W tym ośrodku wykonałem badania właściwości elektrycznych półprzewodników organicznych przy wymuszeniach stało- i zmiennoprądowych. Brałem też udział w modelowaniu układu metal-złącze-półprzewodnik organiczny za pomocą elektrycznych obwodów zastępczych.

### **2.5.     Dorobek naukowy**

- 1) Jestem autorem lub współautorem 30 publikacji, a w tym 27 opublikowanych w czasopismach naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Liczba ta obejmuje 25 artykułów, które ukazały się po uzyskaniu stopnia doktora (Załącznik 5b).
- 2) Byłem recenzentem kilkunastu prac w czasopismach Journal of the American Chemical Society i Synthetic Metals (w Załączniku 6b znajduje się kopia listy recenzji jakich dokonałem dla czasopisma Synthetic Metals).
- 3) Jestem autorem i współautorem ponad 100 referatów i komunikatów przedstawionych na konferencjach oraz warsztatach krajowych i zagranicznych. Brałem udział w 12 konferencjach i warsztatach organizowanych za granicą oraz w 15 organizowanych w Polsce, podczas których wygłosiłem 11 referatów i zaprezentowałem 27 plakatów. Byłem także członkiem 5 komitetów organizujących konferencje tematyczne (Załącznik 5c).
- 4) Według bazy Web of Science (WoS) opublikowany indeks Hirscha dla mojej osoby wynosi 8, a sumaryczna liczba cytowań jest równa 200 (bez autocytowań 166). Całkowity impact factor, po dodaniu odpowiednich współczynników wyznaczonych zgodnie z rokiem opublikowania według listy Journal Citation Reports, czasopism w których ukazały się moje prace naukowe po uzyskaniu stopnia doktora wynosi 50,9.

### **2.6.     Wynalazki**

W roku 2007 Urząd Patentowy RP udzielił mi patentu na „Urządzenie do pomiaru wydajności fotogeneracji oraz wielkości ładunku powierzchniowego i przestrzennego”, którego byłem pomysłodawcą i wykonawcą (**J. Jung**, A. Szkodziński, I. Głowacki, J. Ulański; patent PL-198087 ogłoszony w dniu 30.05.2008r – Załącznik 6c).

### **2.7. Monografie naukowe w książkach anglojęzycznych**

- 1) W roku 2008, w ramach sieci doskonałości "Nanostructured and Functional Polymer- Based Materials and Nanocomposites Network of Excellence (NANOFUN-POLY)", wydana została tzw. „Biała Księga” – „White Book: Polymer Nanoscience and Technology, a European Perspective” [1], w której jestem współautorem rozdziału pt. „Plastic Electronics: Nanomaterials for Optoelectronic Applications” (w Załączniku 6d znajdują się spis treści oraz pierwsza strona rozdziału).
- 2) W roku 2012 w wydawnictwie Elsevier BV wydana została praca zbiorowa, w której jestem współautorem rozdziału pt. „Conductivity Measurements” [2] (w Załączniku 6e umieściłem spis treści tego rozdziału).

### **2.8. Udział w zespołach eksperckich**

W latach 2011-2012 byłem członkiem zespołu o nazwie European Observatory on Organic Electronics (EOOE), który składał się z 45 ekspertów pochodzących z różnych krajów Unii Europejskiej. Organizacja ta powstała podczas realizacji zadań europejskiej sieci badawczej PolyNet, a jej działalność kontynuowana była w ramach następnej sieci FlexNet. W pracach obu tych sieci brałem czynny udział. Celem EOOE było opracowanie półrocznego raportu zawierającego podsumowania i komentarze dotyczące wybranych, najnowszych zagadnień z zakresu elastycznej, wielkopowierzchniowej elektroniki organicznej (w j. ang. *Flexible Large Area Electronics* – FOLAE). W trakcie obrad, na drodze głosowań wybierano najciekawsze raporty z obrad EOOE i publikowano je w półrocznych periodykach. W Załączniku 6f przedstawiam listę ekspertów, kopie okładek zeszytów nr 6 i nr 7 oraz należących do nich stron, na których widoczne są moje komentarze do wybranych zagadnień z dziedziny FOLAE.

### **2.9. Opieka naukowa nad studentami i doktorantami**

- 1) Prace dyplomowe  
Od 2010 do 2015 roku byłem opiekunem naukowym 3 studentów Wydziału Chemicznego, którzy pod moim kierunkiem uzyskali stopień inżyniera,
- 2) Prace magisterskie
  - w roku 2013 byłem opiekunem naukowym studentki, która w ramach Diamentowego Grantu zatytułowanego „Wyznaczenie korelacji pomiędzy parametrami elektrycznymi organicznych ogniw fotowoltaicznych a kwantową wydajnością fotogeneracji i transportem nośników ładunku” obroniła pracę magisterską,
  - w roku 2015 byłem opiekunem naukowym studenta, który obronił pracę magisterską zatytułowaną „Organiczne tranzystory z efektem polowym w układzie wspólnego źródła”,
  - obecnie jestem opiekunem naukowym dwóch studentów II stopnia studiów magisterskich na Wydziale Chemicznym.
- 3) Doktoraty (Załącznik 6g)
  - w latach 2002-2011 byłem pomocniczym opiekunem naukowym 3 prac doktorskich, które zrealizowano w Katedrze Fizyki molekularnej,
  - po zmianie przepisów, w roku 2012 i 2014 obronione zostały jeszcze dwie prace doktorskie, których byłem promotorem pomocniczym,
  - obecnie jestem promotorem pomocniczym 2 prac doktorskich, w tym jednej realizowanej w ramach Diamentowego Grantu.

### **2.10. Osiągnięcia dydaktyczne w zakresie popularyzacji nauki**

- 1) W latach 2004-2007, podczas „Festiwali Nauki” organizowanych przez Politechnikę Łódzką wygłaszałem wykłady popularno-naukowe.
- 2) Od chwili uzyskania stopnia doktora opracowałem i wykonałem około 7 nowych ćwiczeń laboratoryjnych na potrzeby pracowni studenckich z fizyki, fizyki ciała stałego i optoelektroniki.
- 3) Brałem czynny udział w organizowaniu wykładów i laboratoriów z nowych przedmiotów, które zostały przydzielone Katedrze Fizyki Molekularnej po reformie systemu studiów.
- 4) W roku 2008 zostałem kierownikiem przedmiotu „Elektrotechnika z elementami elektroniki” na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Opracowałem cykl wykładów oraz zorganizowałem od podstaw laboratorium do tego przedmiotu.

- 5) Przygotowałem również wykłady do przedmiotu „Automatyka i pomiary wielkości fizycznych”. Opracowałem i wykonałem też wszystkie stanowiska laboratoryjne do tego przedmiotu.
- 6) Opracowałem i wykonałem nowe ćwiczenia laboratoryjne dla przedmiotu „Podstawy fotochemii i foto-fizyki”.
- 7) Prowadziłem i prowadzę następujące zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemicznego:
  - wykłady i ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Elektrotechnika z elementami elektroniki”,
  - wykłady i ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Automatyka i pomiary wielkości fizykochemicznych”,
  - ćwiczenia rachunkowe i laboratoryjne z przedmiotu „Fizyka”,
  - laboratorium z przedmiotu „Podstawy fotochemii i fotofizyki”,
  - laboratorium z przedmiotu „Właściwości fizykochemiczne nanomateriałów”

### 2.11. Nagrody

Po uzyskaniu stopnia doktora zostałem wyróżniony Nagrodami J.M. Rektora Politechniki Łódzkiej za:

- 1) osiągnięcia w badaniach nad nowymi funkcjonalnymi materiałami polimerowymi – 2001,
- 2) osiągnięcia w badaniach nad nowymi materiałami wielkocząsteczkowymi – 2004,
- 3) osiągnięcia naukowe – 2009.

W roku 2014 otrzymałem odznakę (nr. 1406) „Zasłużony dla Politechniki Łódzkiej”.

### 2.12. Inne osiągnięcia

Wraz z pracami, prowadzonymi przeze mnie nad zagadnieniami związanymi z elektroniką organiczną oraz pracą dydaktyczną, biorę także czynny udział w planowaniu i organizowaniu od podstaw Laboratorium Elektroniki Organicznej oraz Laboratorium Symulacji Komputerowych wyposażonego w zaprojektowany przeze mnie Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych (ARUZ). Jednostki te, mieszczące się w Łódzkim Technoparku, zostaną oddane do użytku w końcu 2015 roku.

## 3. Opis badań naukowych

Prace i badania, którymi się zajmowałem po uzyskaniu stopnia doktora dotyczyły problemów naukowo-technicznych z dziedziny elektroniki. Związane one były z zaprojektowaniem i wykonaniem dedykowanej maszyny przeznaczonej do wspomagania badań zjawisk zachodzących w obiektach molekularnych. Motywacją do rozpoczęcia prac nad budową tego urządzenia były wyniki badań jakie przeprowadziłem nad organicznymi: półprzewodnikami, ogniwami fotowoltaicznymi OPV oraz cienkowarstwowymi tranzystorami z efektem polowym OTFT.

Opis moich działań rozpocząłem od wstępu i sformułowania celu naukowego pracy. Następnie, w pierwszej części rozprawy, na podstawie wybranych wyników badań, opisałem zjawiska jakie zachodzą organicznych półprzewodnikach, ogniwach OPV oraz tranzystorach OTFT. Do tego celu posłużyłem się informacjami zawartymi w 7 publikacjach, których byłem autorem lub współautorem. W podsumowaniu wskazałem na potrzebę symulacji opisanych zjawisk za pomocą maszyny dedykowanej. W drugiej części rozprawy, przedstawiłem etapy projektowania i konstruowania takiej maszyny oraz najważniejsze wyniki prac jakie uzyskałem podczas jej realizacji. Opisu założeń konstrukcyjnych oraz funkcjonalności urządzenia dokonałem wykorzystując informacje zawarte w opisach 4 zgłoszeń patentowych i jednej publikacji, których byłem autorem i współautorem. Sięgnąłem także do wyników prac, które nie były przeze mnie publikowane, ale stanowiły mój znaczący wkład przy projektowaniu maszyny (Załącznik 6h). W ostatniej części opisałem moją propozycję praktycznego zastosowania zaprojektowanej maszyny do symulacji procesów jakie zachodzą podczas tworzenia się warstwy półprzewodnika organicznego nanoszonego na podłoże metodą druku atramentowego.

Lista wybranych 7 publikacji (Załącznik 3) i 4 zgłoszeń patentowych jest następująca: (IF - *Impact Factor według Journal Citation Reports (JCR)*, WA – *mój wkład w autorstwo*)

### Publikacje

- H1 – „Influence of molecular order on charge carrier photogeneration in perylene derivative layer”  
A. Rybak, W. Pisula, **J. Jung** and J. Ulanski, *Thin Solid Films* **516**(12) (2008) 4201–4207;  
(IF - 1,88; WA – 55%)
- H2 - „Influence of bimolecular recombination on xerographic discharge process”  
**J. Jung**, *J. Appl Phys.*, **100**, (2006) 103525; (IF – 2,31; WA – 100%)

- H3 - „Influence of bimolecular recombination on the photogeneration yield values determined by xerographic method”  
**J. Jung**, *Synthetic Metals*, **162**(13-14) (2012) 1073– 1078; (*IF* – 1,83; *WA* – 100%)
- H4 - „Photogeneration and photovoltaic effect in blends of derivatives of hexabenzocoronene and perylene”  
**J. Jung**, A. Rybak, A. Ślęzak, S. Białecki, P. Miśkiewicz, I. Głowacki, J. Ulański, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, Ž. Tomović, M.D. Watson, K. Müllen, *Synth. Met.*, **155**, (2005) 150-156; (*IF* – 1,32; *WA* – 30%)
- H5 - „Charge carrier transport in layers of discotic liquid crystals as studied by transient photocurrents”  
A. Rybak, J. Pflieger, **J. Jung**, M. Pavlik, I. Glowacki, J. Ulanski, Z. Tomovic, K. Müllen, Y. Geerts, *Synth. Met.*, **156** (2006) 302–309; (*IF* – 1,68; *WA* – 50%)
- H6 - „One-step Method of Producing Uniaxially Oriented Layers of Organic Discotic Molecules for Field-Effect Transistors”  
P. Miskiewicz, A. Rybak, **J. Jung**, I. Glowacki, W. Maniukiewicz, A. Tracz, J. Pflieger, J. Ulanski, and K. Müllen, *Nonlinear Optics and Quantum Optics*, **37**(1-3) (2007) 207-218; (*WA* – 25%)
- H7 - „Anisotropy in structural and physical properties in tetrathiafulvalene derivatives-based zone-cast layers as seen by Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy, and field effect measurements”  
S. Kotarba, **J. Jung**, A. Kowalska, T. Marszałek, M. Kozanecki, P. Miskiewicz, M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Veciana, J. Puigmarti-Luis, and J. Ulanski, *J. Appl. Phys.* **108**(1), (2010) 014504; (*IF* - 2,06; *WA* – 35%)
- H8 - „Od algorytmu dynamicznej cieczy sieciowej do dedykowanego komputera równoległego I”  
P. Polanowski, **J. Jung**, R. Kiełbik, A. Napieralski, K. Lichy, *Przegląd Elektrotechniczny*, **84**(11) (2008) 69-73; (*IF* – 0,24; *WA* – 55%)

#### **Zgłoszenia patentowe (Załącznik 6i)**

- P1 - „Panel z układami elektronicznymi i zestaw paneli” – wynalazek zarejestrowany w Urzędzie Patentowym RP 30.09.2013 pod numerem P.405479,
- P2 - „Maszyna równoległa z komórkami operacyjnymi umieszczonym w węzłach sieci powierzchniowo centrowanej” – wynalazek zarejestrowany w Urzędzie Patentowym RP 30.09.2013 pod numerem P.405480,
- P3 - „Maszyna równoległa ze zredukowaną liczbą połączeń pomiędzy układami logicznymi” – wynalazek zarejestrowany w Urzędzie Patentowym RP 10.04.2015 pod numerem P.411913,
- P4 - „System modułów elektronicznych o redundantnej konfiguracji” – wynalazek zarejestrowany w Urzędzie Patentowym RP 30.09.2013 pod numerem P.405482.

Streszczenia zgłoszeń patentowych P1, P2 i P4 zamieszczono w dniu 13.04.2015 w Biuletynie Urzędu Patentowego nr 8 (1077) Rok XLIII (Załącznik 6j). Dokonano również rozszerzenia tych zgłoszeń na obszar Unii Europejskiej i w dniu 10.04.2015 wynalazki te zarejestrowane zostały w Urzędzie Patentowym UE pod numerami, odpowiednio: EP15163077.9, EP15163078.7, EP15163079.5 i EP15163080.3.

Twórcami wynalazków są: **Jarosław Jung** (*WA* – 70%), Piotr Polanowski, Rafał Kiełbik, Witold Zatorski, Andrzej Napieralski, Jacek Ulański oraz Krzysztof Hałagan.

Mój wkład w autorstwo (*WA*) potwierdzony został przez współautorów publikacji i autorów wynalazków (Załącznik 4).

W dalszej części rozprawy, do opisu zjawisk, badań, modeli i wyników analiz, których byłem pomysłodawcą i głównym wykonawcą opiszę używając w pierwszej osobie (np. zrobiłem), a wyniki prac, które były wykonane wspólnie ze współautorami prac opiszę używając formy bezosobowej czasu przeszłego (np. zrobiono).

Ze względu na poufny charakter prezentowanych wyników prac w Części II, większość opisów, rysunków, tabel i zdjęć umieszczonych zostanie w Aneksach (Załącznik 3) (fragmenty treści zgłoszeń patentowych oraz zdjęcia i schematy maszyn mikroDLL, mDLL i analizatora ARUZ zostały przekazane, na drodze umowy licencyjnej przez Politechnikę Łódzką do łódzkiego Technoparku).

### 3.1. Cel naukowy pracy

Celem pracy było zaprojektowanie i zbudowanie maszyny elektronicznej zdefiniowanej modelem dynamicznej cieczy sieciowej, przeznaczonej do symulacji procesów fizykochemicznych jakie zachodzą w roztworach półprzewodników organicznych oraz w innych wieloskładnikowych układach molekularnych znajdujących się w stanie nierównowagi termodynamicznej.

### 3.2. CZĘŚĆ I

Obecnie przyrządy elektroniczne budowane z wykorzystaniem organicznych półprzewodników coraz częściej znajdują zastosowania komercyjne [3]. Są elastyczne i posiadają niewielki ciężar co stanowi ich główną zaletę w porównaniu do urządzeń wytwarzanych z wykorzystaniem związków nieorganicznych (głównie krzemu). Inną cechą sprawiającą, że producenci zainteresowani są wielkopowierzchniową elektroniką organiczną (*w j. ang.* Flexible Organic Large Area Electronics – FOLAE) jest nieduży, w stosunku do technologii krzemowej, koszt wytwarzania urządzeń. Urządzenia FOLAE mogą być produkowane na wielką skalę technikami drukarskimi na rozwijanych foliach polimerowych (*w j. ang.* roll-to-roll proces) [4, 5] lub za pomocą drukarek atramentowych (*w j. ang.* ink-jet-printing) [6]. Obecnie największy postęp osiągnięto w technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych typu OLED, które stosowane są w matrycach ekranów wyświetlaczy [7]. Natomiast parametry użytkowe tranzystorów OTFT oraz ogniw fotowoltaicznych OPV nie są jeszcze na tyle dobre, aby mogły znaleźć powszechne zastosowanie. Nadal trwają poszukiwania nowych półprzewodników organicznych o dobrych właściwościach elektrycznych i wystarczającej stabilności długoczasowej. Prowadzone są także intensywne prace nad technologiami wytwarzania cienkich warstw półprzewodników charakteryzujących się odpowiednią morfologią zapewniającą wysokie przewodnictwo oraz, w przypadku diod OPV, posiadających rozbudowane objętościowe złącza *p-n*.

Pomiędzy półprzewodnikami nieorganicznymi, a organicznymi występują zasadnicze różnice, które powodują że stosowanie modeli teoretycznych oraz metod eksperymentalnych, opracowanych do badania właściwości półprzewodników nieorganicznych, dla większości półprzewodników organicznych nie zawsze jest przydatne. Półprzewodniki nieorganiczne, używane w elektronice, w stanie stałym zachowują swoją uporządkowaną strukturę. Występują w nich silne oddziaływania pomiędzy atomami (jonowe, bądź kowalencyjne), co ułatwia transport nośników ładunku. Charakteryzują się budową krystaliczną, a transport dziur i elektronów zachodzi w pasmach energetycznych, w periodycznym potencjale rozciągającym się na obszar całego półprzewodnika [8]. Natomiast półprzewodniki organiczne mają amorficzną lub częściowo krystaliczną budowę, która może się zmieniać z czasem. Dominują tu są słabe oddziaływania międzycząsteczkowe van der Waalsa [9], a nośniki ładunku poruszają się w nieperiodycznym potencjale. Różnorodność półprzewodników organicznych o złożonej strukturze cząsteczkowej, a także zależność parametrów urządzeń od metod wytwarzania cienkich warstw półprzewodnikowych, nie pozwalają w łatwy sposób dokonać analizy mechanizmów generowania nośników ładunku i ich transportu w zewnętrznym polu elektrycznym. Każda klasa tych związków wymaga stosowania innych modeli teoretycznych. Dla pełnego poznania tych materiałów konieczne jest stosowanie szeregu technik eksperymentalnych, które pozwolą prawidłowo analizować i interpretować wyniki pomiarów.

W latach od 2001 do 2008 brałem udział w pracach badawczych realizowanych w ramach grantów europejskich "DISCEL" oraz "NAIMO", a w latach od 2008 do 2012 w sieciach badawczych "NoE PolyNet" oraz "FlexNet" (Załącznik 3).

Jednym z ważniejszych założeń badawczych w programie DISCEL było użycie mieszanin dyskotycznych ciekłych kryształów wykazujących przewodnictwo dziurowe, z organicznymi półprzewodnikami o przewodnictwie elektronowym do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych OPV. Podjęto wysiłki w celu opracowania takiej technologii wytwarzania cienkich warstw z mieszaninami tych półprzewodników, która umożliwiłaby uzyskanie objętościowych złączy *p-n* o rozbudowanej powierzchni. Dodatkowo, po uformowaniu warstwy, każda z faz *p* i *n* powinna tworzyć ścieżki perkolacyjne pomiędzy elektrodami anody i katody w celu zapewnienia dobrego transportu nośników ładunku.

Projekt NAIMO dotyczył wytwarzania cienkich warstw półprzewodników organicznych na bazie komercyjnie dostępnych oraz nowych materiałów, a także wytwarzania i badania ogniw OPV. Również w ramach tego projektu oraz zadań sieci badawczych PolyNet i FlexNet wytwarzano i badano właściwości organicznych tranzystorów z efektem polowym OTFT.

W tej części rozprawy przedstawię wyniki moich badań i analiz wykonanych podczas udziału w realizacji wybranych zadań wymienionych wyżej projektów.

### **3.2.1. Wpływ zjawiska rekombinacji bimolekularnej na wielkość wydajności kwantowej fotogeneracji nośników ładunku wyznaczonej metodą kserograficzną**

Jednym z małowcząsteczkowych półprzewodników organicznych wykazujących znaczne fotoprzewodnictwo jest pochodna perylenowa (PTCDI) [H1]. Dla tego materiału dokonano szeregu pomiarów fotoindukowanego zaniku potencjału powierzchniowego, z wykorzystaniem przyrządu pomiarowego skonstruowanego w ramach mojej pracy doktorskiej [11].

PTCDI wylewany z roztworu na podłoże tworzy cienkie częściowo krystaliczne warstwy. Wykazuje stosunkowo dużą ruchliwość elektronów (od  $10^{-2}$  do  $10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), a ruchliwość dziur jest znacznie mniejsza [12]. Zaobserwowano, że szybkości zaniku fotoindukowanego potencjału w istotny sposób zależą nie tylko od natężenia pola elektrycznego lub intensywności światła, ale także od kolejności wykonywania pomiarów [H1]. Taki efekt „pamięci” często występuje w półprzewodnikach organicznych i, jak można odczytać z doniesień literaturowych, wywołany jest zjawiskiem pułapkowania, a następnie powolnej ucieczki nośników ładunku z pułapek [13, 14].

W publikacjach H2 i H3 pokazałem, że za zjawisko to może być odpowiedzialny inny mechanizm. Opracowałem teoretyczny model procesu rozładowania kserograficznego, w którym spowolnienie szybkości fotoindukowanych zaników potencjału powierzchniowego było wynikiem jednoczesnej fotogeneracji i rekombinacji nośników ładunku. Model zakłada, że nośniki ładunku, po ich wygenerowaniu światłem w cienkiej przypowierzchniowej warstwie, natychmiast ulegają rekombinacji na nieruchomych centrach pozostałych po wcześniejszych aktach fotogeneracji, co powoduje, że nie mogą wydostać się poza warstwę przypowierzchniową. Wyprowadziłem równanie opisujące szybkość zaniku fotoindukowanego potencjału powierzchniowego w obecności jednoczesnej fotogeneracji i rekombinacji nośników ładunku [H2]. Po analitycznym rozwiązaniu tego równania, przyjmując modelowy fotoprzewodnik, w którym wydajność fotogeneracji rośnie, a przekrój czynny na rekombinację maleje w miarę jak pole elektryczne rośnie, uzyskałem wyniki jakościowo podobne do obserwowanych doświadczalnie w pomiarach rozładowania kserograficznego w PTCDI [H1 i H2].

Posługując się wyżej opisanym modelem dokonałem szczegółowej analizy wpływu zjawiska rekombinacji bimolekularnej na wartość wydajności kwantowej nośników ładunku wyznaczonej metodą kserograficzną [H3]. Wykorzystując model fotogeneracji Onsagera [15] oraz modele rekombinacji Langevin [16] i Thomsona [17] wykazałem, że przy odpowiednio dużym przekroju czynnym na rekombinację, prowadzenie wielokrotnych, następujących po sobie pomiarów, może przyczynić się do obniżenia wyznaczonej metodą kserograficzną wydajności kwantowej fotogeneracji nośników ładunku.

Opisany model rozładowania kserograficznego pokazał, że rekombinacja może wywierać istotny wpływ na przepływ prądów indukowanych światłem. Jednak model ten nie rozstrzyga, które ze zjawisk, czy rekombinacja bimolekularna, czy pułapkowanie nośników ładunku odpowiada za spowolnienie przepływu tych prądów. Wykonując badania fotoprzewodnictwa w materiałach organicznych trudno jest jednoznacznie określić który z tych efektów odgrywa decydującą rolę.

### **3.2.2. Wpływ uporządkowania cząsteczkowego na wydajność kwantową fotogeneracji w pochodnych perylenu**

Jednym z czynników, które są odpowiedzialne za fotoprzewodnictwo jest morfologia warstw fotoprzewodników. W pracy H1 pokazano, że uporządkowanie cząsteczek perylenu PTCDI w warstwie półprzewodnika może w sposób istotny wpłynąć na kwantową wydajność fotogeneracji nośników ładunku. Na podłożach metalowych wytworzono próbki półprzewodników, które różniły się między sobą uporządkowaniem molekularnym. Były to struktury: kolumnowe, w których cząsteczki były ułożone prostopadle długimi osiami do podłoża (*w j. ang.* edge-on), kolumnowe z cząsteczkami ułożonymi równoległe do podłoża (*w j. ang.* face on) oraz o zróżnicowanym uporządkowaniu cząsteczkowym. Dla tak wytworzonych warstw PTCDI wykonano pomiary zaników potencjału powierzchniowego metodą kserograficzną. Okazało się, że niezależnie od tego czy próbki zawierały warstwy z cząsteczkami ułożonymi edge-on czy face-on, szybkości zaniku potencjału powierzchniowego zależała od kolejności w jakiej wykonywane były pomiary (co potwierdziło przewidywania modelu przedstawionego powyżej i opisanego w publikacji H2). W oparciu o wyniki tych pomiarów wyliczyłem wydajność kwantową fotogeneracji nośników ładunku. Dla pola elektrycznego o wysokiej wartości (powyżej  $6 \times 10^7$  V/m) ułożenie cząsteczek w warstwie nie miało wpływu na kwantową wydajność fotogeneracji (wszystkie

zaabsorbowane kwanty światła wywoływały dysocjację par dziura-elektron o czym świadczyła wyznaczona wartość pierwotnej wydajności fotogeneracji równa 1). Jednak ułożenie cząsteczek w warstwach badanego fotoprzewodnika miało znaczenie gdy fotogeneracja nośników ładunku zachodziła w polu elektrycznym o natężeniu mniejszym  $6 \times 10^7$  V/m. W ramach modelu opartego na zjawisku rekombinacji bliźniaczej Onsagera [15] pokazałem, że największa odległość termalizacji nośników ładunku wystąpiła dla warstwy, w której ułożenie cząsteczek było typu face-on. Było to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ szansa, że para dziura-elektron powstała w wyniku wzbudzenia optycznego ulegnie dysocjacji, rośnie w miarę jak dziury i/lub elektrony oddalą się od siebie na relatywnie dużą odległość (w układzie face-on delokalizacja elektronów była największa).

Z opisanych badań wynikało, że dla małego pola elektrycznego, uporządkowanie cząsteczek w cienkich warstwach półprzewodników organicznych może mieć znaczący wpływ na kwantową wydajność fotogeneracji nośników ładunku. Powstaje zatem szereg pytań: w jakim stopniu muszą być uporządkowane cząsteczki, aby uzyskać jak najlepszy efekt? czy istnieje taki stopień uporządkowania, powyżej którego wydajność fotogeneracji nie będzie już się polepszać? czy zbyt wielkie uporządkowanie cząsteczek wpłynie na elastyczność wytwarzanych urządzeń FOLAE – warstwy będą kruche? Częściowo odpowiedzi na te i inne pytania można już udzielić, a pozostałe zagadnienia rozstrzygnąć będzie można po wykonaniu szeregu dodatkowych badań i analiz.

### 3.2.3. Synergia pochodnych heksabenzakoronenu i perylenu w warstwach półprzewodnikowych wykazujących fotoprzewodnictwo - efekt fotowoltaiczny

W pracy H4, opisano wyniki badań fotoprzewodnictwa w pochodnej heksabenzokoronenu (HBC-PhC12) wykazującej właściwości ciekłokrystaliczne. Po wytworzeniu warstw, i po dokonaniu pomiarów fotoindukowanych zaników potencjału powierzchniowego okazało się, że niezależnie od polaryzacji polem elektrycznym, w materiale tym nie występuje fotogeneracja nośników ładunku.

Podobne pomiary wykonałem dla warstw PTCDI, w których przy polaryzacji ujemnym polem elektrycznym wystąpiło fotoprzewodnictwo, a dla polaryzacji dodatnim polem elektrycznym fotoprzewodnictwa nie zaobserwowałem, co wynika z istotnej różnicy ruchliwości nośników ładunku przeciwnych znaków (w PTCDI znacznie bardziej ruchliwe są elektrony [12]).

Synergii pochodnych heksabenzakoronenu i perylenu zaobserwowałem gdy dokonano pomiarów fotoindukowanych zaników potencjału powierzchniowego w warstwach uzyskanych poprzez wylanie mieszanin HBC-PhC12+PTCDI z roztworu na podłoże. Okazało się, że w warstwach tych wystąpiło fotoprzewodnictwo, które było takie samo zarówno dla dodatnio jak i ujemnie spolaryzowanych próbek. Efekt ten wytłumaczyłem w następujący sposób: światło jest absorbowane przez cząsteczki PTCDI, a następnie powstają ekscytyny, które migrują do obszaru złącza PTCDI/HBC-PhC12 gdzie ulegają dysocjacji na swobodne nośniki ładunku (dziury i elektrony). Następnie dziury transportowane są, za pośrednictwem ścieżek przewodzących utworzonych przez cząsteczki HBC-PhC12 w kierunku przeciwnym do wektora natężenia pola elektrycznego, a elektrony zmierzają w kierunku zgodnym z polem elektrycznym wzdłuż ścieżek przewodzących utworzonych przez cząsteczki PTCDI.

Układ HBC-PhC12+PTCDI rozproszony w polisilanowej matrycy polimerowej (PSiK(10:5)) został wykorzystany do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych [H4]. Matrycę PSiK(10:5) (charakteryzującą się przewodnictwem dziurowym) zastosowałem bazując na moich wcześniejszych badaniach [19, 20], z których wynikało, że zastosowanie PSiK(10:5) sprzyja fotoprzewodnictwu. Cienkie warstwy wytworzone zostały w ten sposób, aby drobne krystality PTCDI tworzyły ciągłą sieć przewodzącą prąd elektryczny [21]. Uzyskano ogniwa OPV, z których najlepsze parametry odnotowano dla mieszaniny HBC-PhC12: PTCDI z 1% wag. PSiK(10:5). Bardzo ważnym czynnikiem był brak tlenu w atmosferze otoczenia. Urządzenia wytwarzane i badane w atmosferze azotu wewnątrz komór rękawicowych (*w j. ang.* Glove-Box) miały znacznie lepsze parametry.

Zaobserwowana i opisana wyżej synergia półprzewodników typu *p* i typu *n* jest zjawiskiem pożądanym w procesie wytwarzania ogniw OPV. Wzajemne przenoszenie wzbudzeń ekscytonowych pomiędzy cząsteczkami półprzewodników o odmiennym typie przewodnictwa stanowi podstawowy mechanizm odpowiedzialny z efekt fotowoltaiczny. Jednak dla podniesienia efektywności pracy ogniwa należy zapewnić jeszcze szereg innych warunków takich jak: 1) wykonanie takich warstw z mieszanin półprzewodników typu *n* i *p*, w objętości których wystąpi sieć przestrzenna o rozbudowanej powierzchni złącza *p-n* (*w j. ang.* interpenetrating network), 2) wzajemny dobór półprzewodników i elektrod po to, aby zapewnione było dopasowanie poziomów energetycznych HOMO (*w j. ang.* Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO (*w j. ang.* Lowest Unoccupied Molecular Orbital) półprzewodników do pracy wyjścia



elektronu z elektrod, 3) uzupełnienie struktury ogniwa o dwie dodatkowe warstwy materiałów zapewniających dobre wstrzykiwanie nośników ładunku z półprzewodnika do elektrody, 4) Dobór półprzewodników o takich poziomach LUMO, aby zminimalizować wpływ atmosfery otoczenia i wilgoci [22, 23].

### 3.2.4. Transport nośników ładunku w warstwach dyskotycznych ciekłych kryształów i pochodnych perylenu.

W pracy H5 opisano wyniki badań transportu nośników ładunku w cienkich warstwach dyskotycznych ciekłych kryształów (oznaczonych w pracy skrótowymi nazwami HBC-PhC12, HBC-C12 i HHTT) oraz w warstwach perylenu PTCDI.

Wytworzono cienkie warstwy półprzewodników charakteryzujące się różną morfologią powierzchni, dla których wykonano badania transportu nośników ładunku metodą pomiarów czasu przelotu nośników przez próbkę półprzewodnika (*w j. ang.* time-of-flight - TOF). W temperaturze pokojowej, gdy wszystkie badane półprzewodniki znajdowały się w fazie krystalicznej, a także gdy związek HBC-C12 był w fazie ciekłokrystalicznej zaobserwowano transport mający charakter dyspersyjny, za który odpowiedzialne jest pułapkowanie nośników ładunku na granicach międzyfazowych ziaren. Podobny, dyspersyjny, transport nośników ładunku wykazywało także PTCDI.

Dalsze badania pokazały, że transport nośników ładunku w HHTT zależy od „historii” próbki. Warstwy HHTT wytworzone w temperaturze pokojowej i badane w zakresie temperatur od pokojowej do temperatury izotropizacji wykazywały słabe przewodnictwo charakteryzujące się transportem dyspersyjnym. Gdy ogrzano próbkę powyżej temperatury izotropizacji i wykonano pomiary TOF, a następnie ponownie ją schłodzono i znów wykonano pomiary czasu przelotu nośników ładunku, to w obu fazach izotropowej i ciekłokrystalicznej pojawił się transport niedyspersyjny. Zjawisko poprawy transportu nośników ładunku w fazie ciekłokrystalicznej wyjaśniono homeotropową orientacją krystalicznych „kolumn” HHTT, które zapewniły formowanie się ciągłych ścieżek łączących przeciwległe elektrody próbki. Na podstawie zmierzonych czasów przelotu nośników ładunku przez próbkę wyznaczono ruchliwość dziur w HHTT, która wynosiła  $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  dla ciekłej fazy izotropowej oraz  $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  dla fazy ciekłokrystalicznej.

Podczas badań odpowiedzi prądowej na impuls światła laserowego w półprzewodnikach HBC-PhC12 i PTCDI zaobserwowałem, że gdy po wykonaniu serii pomiarów elektrody zostały zwarte następował przepływ prądu. Zauważyłem również, że po spolaryzowaniu próbek napięciem przeciwnym, do tego który powoduje przepływ ruchliwych nośników ładunku (dziur w HBC-PhC12 i elektronów w PTCDI) i wykonaniu wielokrotnych oświetleń impulsem lasera, następuje zmniejszanie wartości fotoprądu. Zjawisko to wytłumaczyłem gromadzeniem się dodatnio (dla PCTDI) lub ujemnie (dla HBC-PhC12) naładowanych centrów rekombinacji w oświetlanej warstwie. W wyniku pochłaniania przez centra rekombinacji wygenerowanych światłem nośników ładunku następowało „rozmycie” ich warstwy, co skutkowało powolnym zanikiem fotoprądu w czasie. Podobny efekt „pamięci” w PTCDI zaobserwowany został już wcześniej podczas analizy kwantowej wydajności fotogeneracji nośników ładunku (patrz rozdz. 3.2.1 i 3.2.2).

Badania transportu nośników ładunku w HBC-PhC12, PTCDI, HBC-C12 i HHTT potwierdziły, że w materiałach organicznych przewodnictwo może mieć dyspersyjny lub niedyspersyjny charakter i jest zależne od rodzaju użytego półprzewodnika, jego morfologii, temperatury oraz natężenia pola elektrycznego. Zjawisko to ma podłoże w przeskokowym mechanizmie transportu nośników ładunku, który jest charakterystyczny dla większości materiałów organicznych [24].

### 3.2.5. Efekt polowy w tranzystorach z warstwami półprzewodników organicznych.

Do budowy tranzystorów OTFT [25] często wykorzystywane są małowielkośćowe półprzewodniki charakteryzujące się płaską budową cząsteczek. Podczas wytwarzania cienkich warstw cząsteczki te mają tendencje do ustawiania się równolegle, płaszczyznami do siebie i budowania struktur kolumnowych (np. typu edge-on). Następuje nakładanie się orbitali  $\pi$  co powoduje silną delokalizację elektronów wzdłuż tych kolumn [26, 27]. Zależnie od stopnia uporządkowania cząsteczek w kolumnie ruchliwość nośników zmienia się o rzędy wielkości (począwszy od wartości  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  charakterystycznych dla organicznych układów o budowie amorficznej do wartości  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  zbliżonej do amorficznego krzemu [25]). Do takich cząsteczek należą pochodne perylenu PTCDI, heksabenzokoronenu HBC C12 oraz pochodne tetradifulwalenu (TTF), dla których, w pracach H6 i H7 przedstawiono badania stopnia uporządkowania

cząsteczek w warstwach nanoszonych na podłoża techniką wylewania strefowego (*w j. ang.* zone-casting) i wpływu tego uporządkowania na właściwości elektryczne wytworzonych tranzystorów OTFT.

Technikę wylewania strefowego, stosowaną do wytwarzania warstw, opracowano w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku w Instytucie Polimerów na Politechnice Łódzkiej w zespole prof. dr Mariana Kryszewskiego [28]. W tej metodzie istotnymi parametrami, wpływającymi na tworzenie ciągłych, zorientowanych warstw są: stężenie roztworu, rodzaj rozpuszczalnika, temperatury podłoża i roztworu, prędkości przesuwu podłoża i dozowania roztworu, rodzaj podłoża, rozmiar menisku, atmosfera w jakiej odbywa się wylewanie [29, 30, H6, H7].

Stopień uporządkowania cząsteczek w warstwach kontrolowano przy zastosowaniu szeregu metod spektroskopowych takich jak: polaryzacyjna mikroskopia optyczna, polaryzacyjna spektroskopia absorpcyjna, mikroskopia sił atomowych, skaningowa mikroskopia elektronowa, rozpraszanie promieni Röntgena oraz, dla pochodnych TTF, technika polaryzacyjnych widm Ramana skorelowanych z obliczeniami metodą teorii funkcjonału gęstości (*w j. ang.* Density Functional Theory - DFT). Wyniki pomiarów spektroskopowych pokazały, że w wytworzonych warstwach, w skalach począwszy od cząsteczkowej poprzez manometryczną potem mikronową a kończąc na milimetrowej, widoczna była wysoka anizotropia warstw.

Otrzymane warstwy półprzewodników użyto do budowy tranzystorów OTFT. Pomiarów elektrycznych charakterystyk prądowo-napięciowych tych tranzystorów wykazały znaczną anizotropię ruchliwości nośników ładunku oraz współczynnika włącz/wyłącz (*w j. ang.* ON/OFF ratio) skorelowaną z kierunkiem uporządkowania cząsteczek w warstwie. Zaobserwowano, że jakość tranzystorów wykonanych z pochodnych TTF zależy również od długości podstawników alkilowych [H7]. Efekt ten wytłumaczono zjawiskiem tak zwanego wzmocnienia molekularnego (*w j. ang.* molecular fasteners [31]), wywołanego słabymi oddziaływaniami van der Waalsa między łańcuchami alkilowymi.

Spośród badanych półprzewodników pochodna perylenowa PTCDI wykazywała największą tendencję do krystalizacji. Wytworzone warstwy charakteryzowały się bardzo wysokim stopniem uporządkowania cząsteczek [H6], a pomimo to nie wykazywały przewodnictwa i w wytworzonych tranzystorach nie można było zaobserwować efektu polowego. Tłumaczono to, znanym z literatury [32], negatywnym wpływem cząsteczek tlenu i wody znajdujących się w atmosferze, które utleniając cząsteczki PTCDI efektywnie wychwytyują elektrony stanowiące ruchliwe nośniki ładunku. Jednak, znacznie późniejsze badania, przeprowadzone w naszym laboratorium (a także doniesienia literaturowe [33]) pokazały, że stosując podłożę szklane zamiast SiO<sub>2</sub>, można w powietrzu wytworzyć tranzystory OTFT z warstwami PTCDI o dobrych właściwościach elektrycznych. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań i analiz.

Wyniki badań właściwości elektrycznych tranzystorów OTFT wytworzonych metodą wylewania strefowego pokazały jak wielkie znaczenie dla małowymiarowych organicznych półprzewodników ma uporządkowanie cząsteczek w warstwie. Uzyskanie dobrego efektu najczęściej wymaga czasochłonnego doboru szeregu parametrów wytwarzania warstw, które różnią się w zależności od rodzaju stosowanych półprzewodników, rozpuszczalników i materiałów podłoża.

### **3.2.6. Podsumowanie Części I**

Opisane w Części I wyniki badań i analiz dotyczących: zjawisk zachodzących w półprzewodnikach organicznych podczas przepływu prądu elektrycznego, wpływu rodzaju użytego półprzewodnika oraz sposobu wytwarzania cienkich warstw półprzewodników organicznych na funkcjonowanie urządzeń, stanowią tylko niewielki wycinek całości wszystkich tych zagadnień i problemów jakie towarzyszą elektronice organicznej FOLAE [25, 32, 24, 34].

W trakcie kilkunastu lat funkcjonowania laboratorium w Katedrze Fizyki Molekularnej, w której od początku jej istnienia biorę udział w pracach badawczych, wytwarzano cienkie warstwy półprzewodników organicznych oraz urządzenia elektroniki organicznej. Do ich budowy używane były różne organiczne materiały półprzewodnikowe. Urządzenia wytwarzano i badano w powietrzu, a także od kilku lat, w atmosferze azotu bez dostępu tlenu i wilgoci z wykorzystaniem systemu szczelnych komór rękawicowych typu Glove-Box. Stosowanie nowych materiałów i technologii, a także nabyte doświadczenie doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania urządzeń o parametrach elektrycznych porównywalnych z tymi, które uzyskiwane są w innych, czołowych laboratoriach europejskich. Szczególnie dobre rezultaty osiągnięto w uzyskiwaniu cienkich warstw półprzewodników organicznych z roztworów oraz wytwarzaniu tranzystorów OFET [30, 35, 36, 37, 38]. Prowadzono

również badania zjawisk przewodnictwa i fotoprzewodnictwa w materiałach organicznych [14, 39, 40, 41, 42].

W miarę upływu czasu, moje doświadczenie zdobyte podczas wykonywanych prac było coraz większe. Poczyniłem też szereg obserwacji podczas wizyt w innych laboratoriach europejskich (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Moguncja; Ústav Makromolekulární Chemie AV ČR, Praga; Ecole Polytechnique, Paryż; VTT Technical Research Centre of Finland, Oulu). Wszystko to pokazało mi ogrom pracy jaką trzeba wykonać, aby uzyskać dobrze działające urządzenia elektroniki organicznej, a co jest z tym związane, jak wielką ilość środków finansowych trzeba przeznaczyć na opracowanie metod wytwarzania półprzewodników i urządzeń organicznych. Zrozumiałem też, że potrzebne jest podjęcie wysiłków w celu zdobycia, większej niż dotychczas, wiedzy opartej na badaniach teoretycznych. Nie jest to jednak łatwe, ponieważ zróżnicowana budowa chemiczna cząsteczek półprzewodników, ich częściowo krystaliczna i/lub amorficzna struktura wewnętrzna (związki małowcząsteczkowe lub polimery) oraz wrażliwość na czynniki atmosferyczne takie jak tlen i wilgoć powodują, że opracowanie modeli matematycznych jest niezmiernie trudne [43]. Dodatkowo, wpływ na końcowe właściwości elektryczne ma technologia wytwarzania cienkich warstw półprzewodnikowych, która może być różna w zależności od rodzaju użytego materiału. Najczęściej używane metody wytwarzania warstw półprzewodników organicznych to metody próżniowego nanoszenia warstw [44, 45] i tzw. metody mokre takie jak np.: wylewanie z roztworu na nieruchome podłoże (*w j. ang.* drop casting) lub wirujące podłoże (*w j. ang.* spin coating), nanoszenie warstw metodą sitodruku (*w j. ang.* screen printing), rozpylanie z aerozolu (*w j. ang.* spray coating), drukowanie atramentowe ink-jet-printing [46]). Gdy budowane są urządzenia elektroniki organicznej, duże znaczenie ma też technologia wytwarzania warstw izolacyjnych oraz elektrod wykonanych z przewodników organicznych i nieorganicznych (w tym grafenowych), które w połączeniu z półprzewodnikowym materiałem organicznym tworzą złącza o złożonej strukturze energetycznej [47, 48]. Wszystkie wymienione czynniki wpływają znacząco na właściwości mechaniczne, elektryczne oraz na stabilność długoczasową wytwarzanych urządzeń i dlatego wytwarzanie oraz badanie właściwości urządzeń elektroniki organicznej wymaga współpracy zespołów osób specjalizujących się w wielu dziedzinach takich jak chemia, technologia chemiczna, fizyka i elektronika.

W końcowych akapitach każdego z rozdziałów od 3.2.1 do 3.2.5 wskazałem na te problemy, które należałoby rozwiązać i zadałem takie pytania, na które należałoby udzielić odpowiedzi, aby uzyskać informację o zjawiskach odpowiedzialnych za działanie urządzeń diod OPV i tranzystorów OTFT. Poznanie zjawisk jakie zachodzą podczas wytwarzania warstw oraz podczas przepływu prądu w organicznych urządzeniach półprzewodnikowych wymaga przeprowadzania analiz z jednoczesnym uwzględnieniem wszystkich czynników wpływających na ich jakość. Wydaje się, że zadaniu takiemu podołać mogą metody symulacyjne [49, 50, 51], które dzięki postępowi w dziedzinie mikroelektroniki i systemów komputerowych, umożliwiają badanie zachowania układów zawierających coraz większą liczbę jednocześnie oddziałujących ze sobą obiektów molekularnych.

Do symulacji zjawisk zachodzących w złożonych układach molekularnych używane są rozbudowane systemy obliczeniowe takie jak klastry komputerowe lub superkomputery [50, 51]. Jednak możliwości jakie dają symulacje komputerowe podlegają bardzo istotnym ograniczeniom [10]. Jednym z nich jest niewielki, w stosunku do potrzeb, rozmiar przestrzeni symulacyjnej. Dla mniejszych systemów ograniczenie to wynika ze skończonych zasobów pamięci oraz ilości jednocześnie pracujących jednostek obliczeniowych, a dla superkomputerów umożliwiających badanie obiektów zawierających dużą liczbę elementów ograniczenie jest związane z możliwością przeprowadzenia symulacji w „rozsądnym czasie” - to znaczy nie przekraczającym czasu trwania od kilku do kilkunastu miesięcy ciągłej pracy systemu. Zależnie od stosowanej metody, ilość cząsteczek wchodzących w skład analizowanego obiektu dla symulacji prowadzonych metodą dynamiki molekularnej wynosi od kilku do kilku tysięcy atomów [52], a metodami Monte-carlo od kilkuset tysięcy cząsteczek (przy 100% wypełnieniu przestrzeni cząsteczkami badanej substancji) do kilku miliardów elementów (przy wypełnieniu przestrzeni cząsteczkami badanej substancji mniejszym niż 80%) [53]. W tym drugim przypadku liczba elementów symulowanego obiektu wydaje się być już wystarczająca do przeprowadzenia badań właściwości niewielkich obiektów rzeczywistych, jednak ma tu miejsce drugie, bardzo istotne ograniczenie jakim jest bardzo wysoki koszt obliczeń. Największe superkomputery mogące przeprowadzać takie symulacje wymagają użycia od kilkuset tysięcy do kilku milionów mikroprocesorów. Pochłaniają one olbrzymie ilości energii wydzielając od kilkunastu do kilkudziesięciu megawatów mocy [51]. Dodatkowo, pomimo, że superkomputer taki jest maszyną uniwersalną, w zastosowaniu do symulacji molekularnych jest maszyną relatywnie mało wydajną. Szybkość wykonywania kolejnych kroków algorytmów symulacji jest

ograniczona sposobem działania mikroprocesorów, które pomimo, że znajdują się w środowisku umożliwiającym ich jednoczesną (równoległą) pracę, to z natury swojej konstrukcji wykonują ją w sposób sekwencyjny. Dodatkowo komunikacja pomiędzy tymi mikroprocesorami, również przebiega w sposób charakterystyczny dla systemów komputerowych. Magistrale danych i adresów, których przepustowość - pomimo że imponująca, to jednak jest ograniczona możliwościami przyjmowania i wysyłania danych współpracujących z nimi mikroprocesorów.

Innym narzędziem umożliwiającym efektywne wykonywanie symulacji molekularnych są maszyny dedykowane, których budowa wewnętrzna i wzajemne relacje pomiędzy poszczególnymi jej elementami są takie same (lub bardzo zbliżone) do tych, które występują w badanym obiekcie rzeczywistym. Mechanizmy działania takiej maszyny zawierają koncepcje automatów komórkowych oraz tablic systolicznych [56]. Obecnie maszyny takie symulowane są z wykorzystaniem komputerów (np. popularna „gra w życie” [57]) lub specjalizowanych procesorów graficznych typu NVIDIA [58]. Rozwiązania te obciążone są jednak wadami jakimi charakteryzują się systemy komputerowe (opisane w poprzednim akapicie) i nie zapewniają szybkości działania wystarczającej dla analizy rzeczywistych układów molekularnych. Budowane są także systemy elektroniczne z wykorzystaniem programowalnych układów logicznych takich jak np. programowalne układy logiczne (*w j. ang.* field-programmable gate array - FPGA) [59], w których operacje logiczne wykonywane mogą być jednocześnie we wszystkich elementach (praca równoległa). W takich urządzeniach szybkość przetwarzania informacji jest wystarczająco duża do zastosowań symulacji dynamiki układów molekularnych, jednak liczba elementów badanych układów w istniejących systemach jest niewystarczająca [60].

W Części II rozprawy opiszę zaprojektowaną przeze mnie i budowaną we współpracy z zespołem inżynierów pracujących w Katedrze Fizyki Molekularnej, Katedrze Mikroelektroniki i Systemów Informatycznych na Politechnice Łódzkiej oraz z kilkoma firmami elektronicznymi, maszynę dedykowaną symulacjom molekularnym zawierającą około 29 tysięcy układów FPGA, co umożliwi implementowanie kilku milionów elementów jednocześnie przetwarzających dane.

### 3.3. CZĘŚĆ II

Po obronie pracy doktorskiej, jednocześnie z moją działalnością naukową w zakresie badań zjawisk elektroniki organicznej, prowadziłem prace nad skonstruowaniem maszyny dedykowanej symulacjom molekularnym. Począwszy od roku 1999 rozpocząłem współpracę z prof. Tadeuszem Pakułą [61] (pracownikiem Instytutu Maksa Plancka Badań Polimerów w Moguncji w Niemczech i Katedry Fizyki Molekularnej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (KFM)), który był autorem oryginalnego modelu dynamicznej cieczy sieciowej (*w j. ang.* dynamic lattice liquid - DLL) służącego do symulacji właściwości złożonych układów molekularnych i makromolekularnych [62]. Po konsultacjach z prof. Tadeuszem Pakułą i zapoznaniu się z ideą działania tego modelu zauważyłem, że definiuje on konstrukcję maszyny równoległej (rodzaj automatu komórkowego). W dwuosobowym zespole, wspólnie z mgr. Piotrem Polanowskim (pracownikiem Katedry Fizyki Molekularnej), rozpoczęliśmy prace nad schematem blokowym układu, który będzie realizował funkcje logiczne pojedynczej komórki maszyny DLL (KDLL) [63]. W następnej kolejności zaprojektowałem moduły logiczne powstałego schematu blokowego. Opracowałem także system komunikacji i wymiany danych pomiędzy sąsiadującymi komórkami oraz zaproponowałem sekwencje czasowe, w których moduły logiczne komórki wykonują kolejne kroki algorytmu. Po konsultacjach przeprowadzonych z pracownikami Katedry Mikroelektroniki i Technik Informatycznych na Politechnice Łódzkiej okazało się, że zaprojektowany układ logiczny z powodzeniem może być implementowany w układach FPGA.

Po przeanalizowaniu przypadku ruchów atermicznych (gdy nie ma oddziaływań pomiędzy cząsteczkami symulowanego układu) okazało się, że wystarczy sekwencja mniej niż 100 taktów zegara, aby jednocześnie pracujące identyczne komórki KDLL, w symulowanym układzie wykonały jeden cykl dyfuzyjny. Jeśli maszyna zawierałaby wiele komórek skonfigurowanych w układach FPGA, to przewidywania dotyczące jej wydajności były bardzo obiecujące. Proste rachunki pokazały, że jeśli zegar taktujący poszczególne kroki czasowe tego algorytmu pracowałby z częstością np. 10 MHz, to można będzie wykonać około 100 tys cykli dyfuzyjnych w ciągu jednej sekundy. Zatem jeśli udałoby się zbudować maszynę DLL zawierającą np. 1 mln komórek, to szybkość wykonywania symulacji molekularnych byłaby znacznie większa od tej jaką mogły zaoferować najszybsze istniejące superkomputery (okazało się, że w zbudowanej maszynie, zależnie od rodzaju symulacji, szybkość przetwarzania danych jest mniejsza i wynosi od 1 tys do 10 tys cykli dyfuzyjnych na sekundę). Możliwe

stałyby się wtedy symulacje dynamiki układów molekularnych zawierających wystarczającą liczbę cząsteczek do tego, aby z dużą dokładnością, można było odwzorować zjawiska zachodzące w rzeczywistych układach (np. odtworzenie dynamiki formowania cienkiej warstwy cząsteczek półprzewodnika organicznego w trakcie wytwarzania jej jedną z metod roztworowych lub próżniowych, albo zbadanie wpływu dyfuzji cząsteczek wody w cienkich warstwach półprzewodników organicznych na transport nośników ładunku).

Po oszacowaniu wydajności maszyny DLL i nabraniu przekonania, że warto ją zbudować rozpocząłem dalsze prace, które po 15 latach doprowadziły do skonstruowania urządzenia o nazwie Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych (ARUZ) przeznaczonej do analizy zjawisk zachodzących w gęstych układach wieloskładnikowych (przede wszystkim molekularnych).

### 3.3.1. Maszyna mikroDLL

Algorytm DLL [62, H8 i 63] pozwala na bezpośrednie zdefiniowanie maszyny równoległej. Odwzorowanie zachowania układów rzeczywistych jest tym lepsze im węzły sieci przestrzennej, na której wykonywane są symulacje, posiadają więcej wzajemnych połączeń. Do budowy maszyny mikroDLL wybrano sieć powierzchniowo-centrowaną (*w j. ang.* face-centered cubic - fcc) o liczbie koordynacyjnej 12 (Rys. A2.1 – Załącznik 3, Aneks 2).

Najważniejsze założenia dotyczące konstrukcji i funkcjonowania maszyny DLL były następujące:

- 1) maszyna składać się będzie z układów logicznych (komórek KDLL) umieszczonych w węzłach sieci fcc - komórki będą obiektami rzeczywistymi,
- 2) w każdej z komórek umieszczony będzie jeden element badanego obiektu (np. jedna cząsteczka związku chemicznego) - elementy te będą obiektami wirtualnymi,
- 3) wszystkie komórki mają identyczną budowę wewnętrzną,
- 4) wszystkie komórki wykonują kolejne kroki algorytmu DLL jednocześnie,
- 5) poszczególne kroki algorytmu DLL synchronizowane będą przez zewnętrzny, nadrzędny układ sterujący (USDLL),
- 6) wymiana informacji następuje tylko pomiędzy sąsiadującymi ze sobą komórkami KDLL oraz pomiędzy komórkami KDLL i układem sterującym USDLL.

#### 3.3.1.1. Komórka KDLL

Pierwszym etapem budowy maszyny DLL było zaprojektowanie schematu układu logicznego dla pojedynczej komórki KDLL. Układ ten został tak skonstruowany, aby były spełnione wszystkie założenia dotyczące konstrukcji i funkcjonowania maszyny DLL (Załącznik 3, Aneks 1).

Komórka KDLL wyposażona została w układy logiczne, których cykl pracy był niezależny od rodzaju elementu, który się w niej znajduje. Czas trwania przetwarzania sygnałów przez komórkę w niewielkim stopniu zależał od wzajemnych relacji pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Długość trwania cyklu pracy komórek KDLL została określona przez zewnętrzny układ synchronizujący USDLL, z którym KDLL komunikowała się za pomocą magistrali sygnałowej (Rys. A2.1D – Załącznik 3, Aneks 2).

Funkcjonalność wszystkich bloków układu logicznego KDLL oraz ich wzajemne relacje czasowe opisane zostały w pracy [63] (Załącznik 6h). W pracy tej opisano również przykładową sekwencję czasową wyzwania poszczególnych modułów komórki potrzebną do wykonania jednego kroku dyfuzyjnego dla cieczy złożonej w przypadku atermicznym.

#### 3.3.1.2. Komórki KDLL w węzłach sieci powierzchniowo centrowanej

Po oszacowaniu liczby bramek logicznych potrzebnych do zbudowania jednej komórki KDLL okazało się, że możliwe było zaimplementowanie kilku takich komórek w strukturze krzemowej jednego układu scalonego. W następnym etapie projektowania maszyny opracowałem takie rozmieszczenie układów scalonych na płytach PCB (*w j. ang.* Printed Circuit Board) i płyt w przestrzeni, aby ułożenie znajdujących się w nich komórek i wzajemne ich połączenia odpowiadały węzłom trójwymiarowej sieci powierzchniowo centrowanej (Rys. A3.1 – Załącznik 3, Aneks 3).

Wadą tego rozwiązania była konieczność użycia 3 rodzajów układów scalonych o różniącej się topologii linii wejściowo-wyjściowych, ponieważ użyta reprezentacja sieci fcc zawierała 3 rodzaje płaszczyzn. Każda z nich przesunięta była względem sąsiedniej o 1/2 węzła sieci trójkątnej (przedstawienie płaszczyzn P1, P2 i P3 na Rys A3.1A – Załącznik 3, Aneks 3 lub przedstawienie pokazane na Rys A3.1C – Załącznik 3, Aneks 3).

### 3.3.1.3. Cykliczne warunki brzegowe

Obszar przestrzenny dostępny dla cząsteczek w maszynie jest ograniczony, a w większości symulacji molekularnych chcemy, aby granice układu znajdowały się w nieskończoności. Rozwiązaniem tego problemu było zapewnienie cyklicznych warunków brzegowych, które pozwalają cząsteczkom przemieszczać się w obszarze pseudonieskończonym [64]. Takie periodyczne warunki brzegowe w maszynie mikroDLL uzyskałem dzięki połączeniu odpowiednich komórek KDLL znajdujących się na bocznych ścianach trójwymiarowej sieci (Rys. A4.1 – Załącznik 3, Aneks 4).

### 3.3.1.4. Realizacja elektroniczna

W celu weryfikacji założeń konstrukcyjnych maszyny mikroDLL postanowiono wykonać jej prototyp z wykorzystaniem programowalnych układów logicznych FPGA.

Zdając sobie sprawę, że dwoje pracowników Wydziału Chemicznego własnymi siłami nie podoła takiemu zadaniu, nawiązaliśmy współpracę z pracownikami Katedry Mikroelektroniki i Technik Informatycznych na Politechnice Łódzkiej oraz z firmą FOREL, która zajmuje się budową aparatury pomiarowej z wykorzystaniem technologii FPGA. Wspólnie napisaliśmy projekt grantu zatytułowanego „Realizacja algorytmu dynamicznej cieczy sieciowej za pomocą dedykowanej, mikroprogramowalnej komórki liczącej” (MNIł, 3 T08E 104 29) po otrzymaniu, którego rozpoczęliśmy budowę urządzenia.

Maszyna mikroDLL zbudowana została z sześciu płyt PCB zawierających dwuwymiarową matrycę 6x6 komórek KDLL połączonych ze sobą przestrzennie tak, aby każda z nich miała 12 sąsiadów (cykliczne warunki brzegowe zrealizowano tak jak to przedstawiono na Rys. A4.1 - Załącznik 3, Aneks 4). Płyty posiadały trzy układy programowalne FPGA typu XC3S4000. W każdym z tych układów zaimplementowano 12 komórek KDLL umieszczonych w wirtualnej, dwuwymiarowej matrycy 2x6.

Na jednej, centralnej płycie PCB umieszczono nadrzędny układ sterujący USDLL (Zdjęcie 1B - publikacja H8). Płyta USDLL zawierała 2 układy FPGA typu XC2S150E. Do jej zadań należała:

- komunikacja z komputerem PC konieczna do uruchamiania symulacji w maszynie mikroMDLL,
- dystrybucja sygnałów sterujących, w tym sygnału zegarowego (o częstotliwości 25 MHz) do płyt KDLL,
- inicjalizacja symulacji zgodnie z danymi otrzymanymi z komputera PC oraz akwizycja wyników symulacji. Do tego celu wykorzystano bloki pamięci (Block RAM) układów XC2S150E mogących inicjalizować bądź pobierać dane z sieci 216 komórek.

Konfiguracja układów FPGA została wygenerowana w procesie automatycznej syntezy opisów wykonanych w języku VHDL (*w j. ang.* Very High Speed Integrated Circuits Hardware Description Language). Każda komórka KDLL posiadała własny, niezależnie inicjalizowany, generator liczb pseudolosowych o konfigurowalnej liczbie bitów rejestru LFSR (*w j. ang.* Local Feedback Shift Register). Wszystkie operacje logiczne wykonywane były w komórkach w sposób współbieżny.

### 3.3.1.5. Maszyna mikroDLL - podsumowanie

Przed wykonaniem urządzenia mikroDLL istniało szereg niewiadomych, z których część wyjaśniono po dokonaniu testów działania maszyny. Najważniejsze pytania i odpowiedzi to:

- czy urządzenie będzie w stanie wykonać poszczególne kroki algorytmu DLL? – tak,
- czy szybkość przetwarzania danych w maszynie będzie wystarczająco duża, aby czas wykonania kroków dyfuzyjnych był krótszy niż przy użyciu komputera? – tak.

Testy porównawcze wykazały, że dla układu 216 komórek DLL jednorodzeniowy komputer PC pracujący z częstotliwością zegara 3,4 GHz wykonał testową symulację w ciągu 101 s, a tę samą symulację mikroDLL taktowany zegarem 25 MHz wykonał w ciągu 65 s. Mając na uwadze możliwość stosowania komputerów wielordzeniowych lub superkomputerów, istotne korzyści uzyskane zostaną gdy zbudowana zostanie urządzenie zawierające co najmniej setki tysięcy lub kilka milionów komórek.

- czy możliwe będzie wyszukiwanie ruchów kooperatywnych asynchronicznie względem zegara taktującego w układzie sterującym USDLL? – nie.

Okazało się, że przy zastosowaniu układów FPGA pojawiły się zjawiska hazardu i wyścigu, które narzuciły zmianę metody wyszukiwania pętli ruchów kooperatywnych w sposób synchroniczny z układem USDLL. Spowodowało to, że czas trwania jednego kroku dyfuzyjnego algorytmu DLL

zaczął zależeć od ilości elementów należących do pętli ruchów kooperatywnych. Jednak, spowolnienie to wpływało tylko w niewielkim stopniu na szybkość pracy maszyny, ponieważ prawdopodobieństwo powstania pętli kooperatywnych o długości przekraczającej 10 elementów (dodatkowe 10 lub więcej taktów zegara) jest mało prawdopodobne.

- czy będzie można zbudować maszynę o takiej konstrukcji przestrzennej jak mikroDLL, ale o większych rozmiarach i większej ilości komórek KDLL bez istotnego spowolnienia jej pracy? – nie.

Zwiększenie rozmiarów prowadzi do znacznego wydłużenia połączeń odpowiedzialnych za cykliczne warunki brzegowe, a co za tym idzie szybkość przetwarzania danych ulegnie znacznemu zmniejszeniu,

- czy maszyna mikroDLL może być skalowalna (tzn. czy może być powiększana poprzez dołączenie kolejnych płyt z układami FPGA)? – nie.

Maszyna stanowi przestrzenną strukturę zamkniętą.

Wnioski płynące z wykonanych prac i badań maszyny mikroDLL były następujące:

- 1) konieczne jest zaprojektowanie i zbudowanie wzorcowej maszyny skalowalnej z zamkniętymi warunkami brzegowymi oraz testowanie jej działania,
- 2) uzyskanie znacznej korzyści z zastosowania maszyny MDLL wymaga budowy urządzenia, które będzie zawierało co najmniej 1 milion komórek KDLL.

### **3.3.2. Maszyna mDLL**

Maszyna o roboczej nazwie mDLL stanowiła rozbudowaną wersję urządzenia, w której uwzględniono pierwszy z wniosków jaki wysnuło podczas badania maszyny mikroDLL – maszyna musiała być skalowalna. Zaistniała konieczność opracowania takiego rozwiązania, w którym zapewnienie cyklicznych warunków brzegowych nie powodowałoby zmniejszenia szybkość przetwarzania danych. Dążono do tego, aby mDLL było pierwowzorem docelowej maszyny zawierającej ponad 1 mln komórek KDLL i dlatego należało uwzględnić możliwość zaimplementowania od kilkudziesięciu do kilkuset komórek w jednym układzie FPGA. Śledząc postęp technologiczny w dziedzinie elektroniki można było przewidzieć, że w najbliższym czasie pojawią się na rynku (w rozsądnej cenie) układy FPGA o zasobach umożliwiających „zmieszczenie” w nich tak dużej liczby komórek KDLL. Przewidywania te sprawdziły się i gdy przyszedł czas na budowę maszyny docelowej układy takie stały się powszechnie dostępne.

Na razie, jednak prace projektowe nad konstrukcją mDLL rozpocząłem od ponownej analizy topologii sieci fcc i analizy sytemu wymiany danych pomiędzy komórkami operacyjnymi (w dalszym opisie będę się posługiwał pojęciem komórki operacyjne zamiast KDLL, co jest to spowodowane możliwością przyszłej aplikacji innych algorytmów niż DLL).

#### **3.3.2.1. Komórki operacyjne w węzłach zredukowanej sieci kubicznej**

Początkowo dokonałem oszacowania, w jakim stopniu zwiększenie liczby komórek KDLL zaimplementowanych w jednym układzie FPGA zwiększy liczbę wyprowadzeń z układu scalonego (końcówek lutowniczych) oraz liczbę przewodów potrzebnych do połączenia tych komórek z sąsiednimi znajdującymi się na przyległych płaszczyznach.

Z danych zamieszczonych w Tabeli TA7.2 (patrz Załącznik 3, Aneks 7) wynika, że liczba wyprowadzeń oraz liczba przewodów sygnałowych przypadających na jeden układ FPGA zawierający kilkanaście komórek (np. 12) umożliwia wykonanie maszyny o topologii połączeń podobnej do mikroDLL. Jeśli jednak liczba zaimplementowanych komórek osiągnie wartość 100 lub więcej, to wtedy nie będzie możliwa budowa maszyny, w której komórki będą ze sobą połączone bezpośrednio za pomocą linii sygnałowych.

Rozwiązaniem było opracowanie systemu kodowania i gromadzenia danych w pakiety, po to aby następnie szybkimi, szeregowymi łączami przesyłać je do sąsiednich układów FPGA. Konieczność przesyłania danych takim sposobem skłoniła mnie do ponownego rozpatrzenia topologii sieci fcc i zaproponowania innego, niż w mikroDLL, sposobu rozmieszczenia układów FPGA w węzłach sieci (Załącznik 3, Aneks 5).

#### **3.3.2.2. Kierunki wymiany danych pomiędzy układami FPGA**

Opis sposobu w jaki wyznaczyłem kierunki przestrzenne, w których następować będzie wymiana danych pomiędzy układami FPGA stanowi treść zgłoszenia patentowego P2 i dlatego w całości umieściłem go w Załączniku 3 w Aneksie 6.

### 3.3.2.3. Zredukowane kanały komunikacyjne pomiędzy układami FPGA

Z analizy opisanej w poprzednim podrozdziale (w Załączniku 3 w Aneksie 6) wynikało, że w celu zapewnienia poprawnej wymiany danych pomiędzy komórkami operacyjnymi, każdy układ FPGA musi wysyłać i odbierać sygnały z 18 kierunków. W docelowej maszynie zawierającej ponad 1 mln komórek operacyjnych wymagałoby to zastosowania zbyt dużej liczby przewodów połączeniowych. Redukcję liczby kierunków wymiany danych osiągnąłem po odpowiednim pogrupowaniu sygnałów i szeregowym ich przesyłaniu do komórek docelowych w dwóch etapach (Załącznik 3, Aneks 7).

### 3.3.2.4. Cykliczne warunki brzegowe i skalowalność

Kolejnym zagadnieniem było opracowanie odpowiedniej topologii ułożenia układów FPGA. Maszyna mDLL powinna być skalowalna tzn. powiększanie maszyny poprzez dołączanie kolejnych modułów powinno skutkować wyłącznie zwiększeniem liczby komórek operacyjnych bez istotnego spowolnienia pracy. Zapewnienie cyklicznych warunków brzegowych w maszynie, w której wszystkie układy logiczne znajdują się w węzłach rzeczywistej przestrzeni trójwymiarowej wymaga połączenia ze sobą skrajnych elementów (Rys. A8.1A – Załącznik 3, Aneks 8). Jeśli, w miarę dokładania kolejnych modułów, długość tych połączeń zacznie przekraczać kilka metrów, wtedy będą one stanowić najwolniejszy element całej maszyny czyniąc ją zbyt wolną do wykonywania symulacji zachowania obiektów zawierających ponad 1 mln elementów. Rozwiązaniem było zastosowanie techniki nazywanej „leap frog” [65], która polega na naprzemiennym łączeniu układów scalonych. Na rynku istnieją obudowy w postaci metalowych szaf przystosowane do takiego łączenia ze sobą płyt PCB zawierających układy scalone lub mikroprocesory. Jednak wykorzystanie tego typu rozwiązania naruszałoby podstawową konstrukcję przestrzenną maszyny, która składa się z płaskich, pionowo usytuowanych paneli zawierających płyty PCB z układami FPGA. Opracowałem więc inny sposób rozmieszczenia układów FPGA, który nie zmienia struktury przestrzennej maszyny i jednocześnie wykorzystuje system naprzemiennego łączenia układów scalonych (Załącznik 3, Aneks 8).

### 3.3.2.5. Założenia konstrukcyjne

Założenia konstrukcyjne maszyny mDLL sformułowałem następująco:

- urządzenie będzie składało się z  $\delta$  paneli zawierających  $n$  wierszy (liczonych w kierunku osi  $y$ ) i  $m$  kolumn (liczonych w kierunku osi  $x$ ).
- numery paneli oznaczone będą indeksem  $k$ , przy czym panel o numerze  $k = 1$  stanowi płaszczyznę prostą (patrz 3 kolumna w Tabeli TA6.2 – Załącznik 3, Aneks 6).
- na przecięciu każdej kolumny i każdego wiersza na panelu umieszczone będą płyty PCB zawierające po 4 układy FPGA odpowiadające układom umieszczonym w węzłach:  $i, j$ ;  $i, M-j+1$ ;  $N-i+1, M-j+1$  i  $N-i+1, j$  zredukowanej sieci kubicznej (patrz Rys. A8.1 – Załącznik 3, Aneks 8) (gdzie  $M = 2m$ ,  $N = 2n$ ). Układy te oznaczone będą, odpowiednio, indeksami  $s = 1$ ,  $s = 2$ ,  $s = 3$ ,  $s = 4$ .
- komórki operacyjne zaimplementowane w układach FPGA będą umieszczone w co drugim węźle spośród  $\alpha \times \beta \times \eta$  węzłów zredukowanej sieci kubicznej (przy czym  $\alpha = \beta$ ).
- położenie komórek w wirtualnej przestrzeni skonfigurowanej w układach FPGA będą wyznaczone przez indeksy  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (indeks  $a=1\dots\alpha$  odpowiada współrzędnej  $x$ , indeks  $b=1\dots\alpha$  odpowiada współrzędnej  $y$ , a indeks  $c=1\dots\eta$  odpowiada współrzędnej  $z$ ).

Podczas konfiguracji układów FPGA w maszynie mDLL, w każdej komórce operacyjnej (np. komórce KDLL) zapisywane było jej położenie w przestrzeni rzeczywistej. W momencie rozpoczęcia symulacji w komórkach umieszczano wirtualne cząsteczki. Współrzędne przestrzenne ich położenia w przestrzeni odpowiadały współrzędnym położenia komórek operacyjnych. W trakcie trwania symulacji, przed każdym przemieszczeniem o jeden węzeł sieci fcc, cząsteczka biorąca udział w ruchu kooperatywnym zwiększała bądź zmniejsza zawartość rejestrów odpowiedzialnych za jej położenie. Następnie „przemieszczała” się wraz z zawartością tych rejestrów do sąsiedniej komórki operacyjnej. Po wielu krokach symulacji nowe współrzędne położenia cząsteczki nie zawsze musiały być takie same jak współrzędne nowej komórki. Było to spowodowane cyklicznymi warunkami brzegowymi, które umożliwiają wędrówkę cząsteczki pomiędzy węzłami w pseudonieskończonej sieci (po wielu ruchach



cząsteczka może znaleźć się ponownie w tej samej komórce). Odczyt stanu maszyny przez komputery PC, a następnie analiza rejestrów zawierających współrzędne przestrzenne położenia cząsteczek pozwalała śledzić trajektorie ich ruchów.

Dla zdefiniowanej maszyny sformułowałem szereg równań pozwalających opisać jej funkcjonalność i konstrukcję przestrzenną. Najbardziej użyteczny w praktyce okazał się układ równań służący do przeliczania wirtualnych współrzędnych przestrzennych komórek operacyjnych zaimplementowanych w układach FPGA na ich współrzędne  $x, y, z$  w rzeczywistej sieci fcc. Wzory te umożliwiły określenie początkowego położenia wszystkich elementów symulowanego układu oraz śledzenie trajektorii ich ruchu (Załącznik 3, Aneks 9).

### 3.3.2.6. Realizacja elektroniczna

Podobnie jak prototyp mikroDLL, maszynę mDLL zbudowano w Katedrze Mikroelektroniki i Technik Informatycznych na Politechnice Łódzkiej przy współpracy z firmą FOREL. Projekt zrealizowano w ramach grantu zatytułowanego „Moduł dedykowanego klastra obliczeniowego realizującego algorytm Dynamicznej Cieczy Sieciowej” (MNiSW, N515 336136 Nr 3361/B/T02/2009/36). Urządzenie wykonano w taki sposób, aby można było sprawdzić opracowaną przeze mnie koncepcję skalowalności maszyny i sposobu przesyłania informacji pomiędzy sąsiadującymi komórkami operacyjnymi. Składała się ona z 3 pionowych, równoległe do siebie ułożonych paneli, na których równomiernie rozmieszczono po 9 płyt PCB (zdjęcia na Rys. A10.1 – Załącznik 3, Aneks 10). Jedna z tych płyt umiejscowiona była w centralnej części środkowego panelu i otoczona była podobnymi płytami. Wszystkie znajdujące się na niej układy FPGA musiały się komunikować z sąsiadami tylko poprzez fizycznie zamontowane łącza sygnałowe. Pozwoliło to testować opracowaną koncepcję szeregowego przesyłania danych. W 108 układach FPGA zaimplementowano sieci zawierające po 32 komórki KDLL co dało 3240 komórek KDLL w całej maszynie. Wszystkie układy zasilane były za pośrednictwem przetwornic napięciowych odpowiednich dla FPGA, a chłodzone były powietrzem za pomocą wentylatorów. Płyta z dodatkowym układem FPGA służącym do koordynacji jednoczesnej pracy wszystkich komórek (układ sterujący maszyny USDLL) znajdowała się na bocznej ścianie urządzenia (zdjęcie na Rys. A10.1B – Załącznik 3, Aneks 10).

### 3.3.2.7. Maszyna mDLL - podsumowanie

Zaprojektowanie, wykonanie i testowanie maszyny mDLL doprowadziło do opracowania takiej jej konstrukcji, która była skalowalna. Oznaczało to, że rozbudowa tego urządzenia o dodatkowe płyty PCB nie spowoduje wydłużenia połączeń przewodowych pomiędzy układami FPGA i nie spowolni działania maszyny.

Model ten posiadał też wady, które należało wyeliminować w następnym prototypie. Jedną z ważniejszych było naprzemienne ułożenie paneli, z których jeden zawierał płaszczyznę *prostą*, a drugi *obróconą* (patrz TA6.2 – Załącznik 3, Aneks 6). Sumaryczna liczba układów *podstawowych* i *uzupełniających* dwóch sąsiednich płytach na sąsiednich panelach była taka sama (4 układy *podstawowe* i 4 *uzupełniające*), jednak, zależnie od parzystości liczby węzłów ( $\alpha, \beta$  i  $\eta$ ) implementowanych w układzie FPGA, na każdej z nich liczba tych układów mogła być inna (np. na jednej płycie znajdowały się 4 układy *podstawowe*, a na drugiej 4 *uzupełniające*). Oznaczało to konieczność opracowania ośmiu różnych podzbiorów plików konfiguracyjnych, a rozbudowa maszyny wymagała zamontowania co najmniej dwóch dodatkowych płyt PCB, po jednej na sąsiadujących ze sobą panelach. Dodatkowo przewody przeznaczone do transmisji sygnałów pomiędzy komórkami znajdującymi się na różnych panelach, w kłopotliwy sposób, musiały być „przeplatane” co drugi panel.

Pomijając niedoskonałości maszyny mDLL, stanowiła ona prototyp, który był już w wystarczającym stopniu przetestowany do tego, aby zastosowane w nim rozwiązania można było użyć do budowy urządzenia o liczbie około 1 mln komórek KDLL. Taka maszyna nadawałaby się już do prowadzenia symulacji układów wielocząsteczkowych z niespotykaną dotąd szybkością.

### 3.3.3. Analizator Rzeczywistych Układów Złożonych - ARUZ

Prace nad Analizatorem Rzeczywistych Układów Złożonych (ARUZ) rozpocząłem od napisania 4 opracowań wynalazków (P1, P2, P3 i P4) i zgłoszenia ich do Urzędu patentowego RP. Analizator ARUZ jest budowany ściśle według wszystkich założeń zawartych w tej dokumentacji.

Pomimo, że większość najważniejszych problemów zostało rozwiązanych podczas budowy i testowania prototypów mikroDLL i mDLL, to jednak trzeba było stawić czoła nowym wyzwaniom związanym z wielką skalą urządzenia. Należały do nich zagadnienia dotyczące m. in.: przygotowania

odpowiedniego pomieszczenia, zapewnienia odpowiedniego poziomu tłumienia zakłóceń, minimalizacji ilości płyt PCB, wyboru rodzaju kabli, zastosowania jak najkrótszych przewodów połączeniowych, opracowania systemów zasilania i instalacji chłodzącej układy scalone, wyposażenia maszyny w nadmiarową liczbę paneli, po to aby w razie awarii układów elektronicznych lub połączeń między układami FPGA umożliwić niezakłóconą pracę systemu.

Tylko niewielka część tych problemów, takich jak np. system zasilania po stronie wysokich napięć, została rozwiązana standardowo (tzn. z wykorzystaniem istniejących systemów używanych w instalacjach superkomputerowych). Pozostałe instalacje, ze względu na oryginalną konstrukcję maszyny, musiały zostać zaprojektowane i wykonane specjalnie dla tego urządzenia. Poniżej opiszę te opracowania, które są mojego autorstwa.

### **3.3.3.1. Elementarna jednostka analizatora**

W ARUZie zastosowano nowy rodzaj płyt PCB (inny niż mDLL), dla których opracowałem topologię rozmieszczenia układów FPGA oraz system połączeń tych układów z sąsiednimi znajdującymi się na innych płytach PCB. Każda z tych płyt, po odpowiednim skonfigurowaniu układów FPGA, może samodzielnie stanowić wirtualną maszynę trójwymiarową z cyklicznymi warunkami brzegowymi. Umieszczając takie, jednakowe, płyty (*elementarne jednostki*) w węzłach sieci kubicznej można budować maszyny o dowolnych rozmiarach przestrzennych. Konstrukcja takiej *elementarnej jednostki*, której opis znajduje się w Załączniku 3 w Aneksie 11, była rozwinięciem koncepcji przedstawionej w rozdziale 3.3.2.4.

Zastosowanie *elementarnych jednostek* do budowy ARUZa zaowocowało zmniejszeniem o połowę ilości płyt PCB w stosunku do przewidywań wynikających z konstrukcji prototypu mDLL oraz uprościło łączenie układów FPGA znajdujących się na sąsiednich panelach (brak połączeń z przeplotem - co drugi panel).

### **3.3.3.2. Redundantny system paneli**

W celu zwiększenia niezawodności systemu i zapewnienia niezakłóconej pracy urządzenia zaprojektowałem redundantny system paneli. Umożliwia on automatyczne odłączenie panelu, w którym nastąpiła awaria (lub dwóch paneli, jeśli uszkodzeniu uległy linie połączeń między nimi), bez zatrzymania pracy systemu i zastąpienie ich poprawnie działającymi panelami. Zagadnienie to w całości stanowi treść zgłoszenia patentowego P4 i dlatego opis tego rozwiązania został zawarty w Załączniku 3 w Aneksie 12.

### **3.3.3.3. Założenia konstrukcyjne**

Opracowane przeze mnie założenia konstrukcyjne analizatora ARUZ były następujące:

- 1) będzie to maszyna *prosta* ( $\Omega = 1$  – patrz Załącznik 3, Aneks 6), w której dla realizacji sieci fcc przy minimalnej liczbie kanałów komunikacyjnych (patrz Załącznik 3, Aneks 7) zastosowany zostanie *lewoskrętny* i *centralny* systemy wymiany danych (patrz Rys. A7.1B i A7.2A – Załącznik 3, Aneks 7).
- 2) składać się będzie z 20 płaskich, ustawionych pionowo na obwodzie koła paneli zawierających po 144 *elementarne jednostki* (płyty PCB) (patrz rozdział 3.4.4.1 i Załącznik 3, Aneks 11) umocowane w węzłach sieci kwadratowej o 12 wierszach i 12 kolumnach (Rys. A13.1 – Załącznik 3, Aneks 13).
- 3) w każdej *elementarnej jednostce* znajdzie się po 8 układów FPGA w konfiguracji przedstawionej na (Rys. A11.1B – Załącznik 3, Aneks 11).
- 4) w układach FPGA implementowanych będzie (w zależności od potrzeb) od kilku do ponad 100 komórek KDLL, w których funkcjonalność modułów logicznych odpowiedzialnych za realizację poszczególnych kroków algorytmu DLL jest taka sama jak we wcześniej opracowanej pojedynczej komórce KDLL (patrz rozdział 3.4.2.1 i Załącznik 3, Aneks 1).
- 5) dwa panele będą nadmiarowe, co umożliwi zwiększenie niezawodności systemu i zapewni niezakłóconą (awarią panelu lub połączeń pomiędzy panelami) pracę w redundantnym systemie 18 paneli (patrz rozdz. 3.4.4.2, Rys. A12.2 w Załączniku 3 w Aneksie 12 i Rys. A13.2 w Aneksie 13).
- 6) w celu zminimalizowania długości połączeń pomiędzy nadrzędnym układem sterującym pracą maszyny a układami FPGA, układ USDLL umieszczony będzie w centralnej części maszyny (Rys. A13.2 – Załącznik 3, Aneks 13).
- 7) w sąsiedztwie każdego panelu umiejscowiony będzie serwer z pamięcią masową, do którego (w wybranych przez użytkownika systemu) chwilach czasowych wczytywane będą wyniki przetwarzania danych (Rys. A13.2 – Załącznik 3, Aneks 13).

- 8) ciepło wydzielane przez układy FPGA odbierane będzie, za pośrednictwem pionowych radiatorów, przez ciecz chłodzoną w wymiennikach ciepła (Rys. A13.1 i Rys. A13.2 - Załącznik 3, Aneks 13).
- 9) w celu ułatwienia w przyszłości serwisowania maszyny panele podzielone będą na 2 sekcje (2 piętra), a przewody sygnałowe umieszczone będą pod podłogą i pod sufitem każdej z sekcji (Rys. A13.1 i Rys. A13.2 - Załącznik 3, Aneks 13).

#### **3.3.3.4. Realizacja elektroniczna**

Równie trudnym, a może nawet trudniejszym, zadaniem niż zaprojektowanie, wytworzenie i testowanie KDLL, mikroDLL i mDLL było pozyskanie środków finansowych na budowę analizatora ARUZ. Początkowo koszt tego przedsięwzięcia oszacowano na 100 mln zł. Starano się zdobyć fundusze ze środków Komitetu Badań Naukowych a później Narodowego Centrum Nauki, funduszy europejskich, środków ministerialnych, funduszy prywatnych i innych. Istniała nadzieja, że pieniądze te zostaną zdobyte dzięki wielkiemu międzynarodowemu autorytetowi prof. Tadeusza Pakuły. Jednak szanse budowy maszyny oddaliły się w bliżej nieznaną przyszłość gdy w 2005 roku Profesor zmarł.

Nadzieja pojawiła się dopiero gdy plany zbudowania maszyny zostały włączone do projektu Europejskiego Centrum Bio- i Nanotechnologii (ECBNT). Wtedy ponownie oszacowano koszt budowy maszyny. Okazało się, że w wyniku postępu technologicznego w dziedzinie elektroniki pojawiły się nowe rozwiązania, dzięki którym możliwe stało się implementowanie w jednym układzie FPGA około 130, zamiast 30 komórek operacyjnych. Spowodowało to zmniejszenie kosztów budowy urządzenia ze 100 mln zł, jak to wcześniej zakładano, do 20 mln zł. Politechnika Łódzka wniosła aportem projekt budowy ECBNT do łódzkiego Technoparku, który w ramach umowy licencyjnej odkupił rozwiązania opisane w zgłoszeniach patentowych P1, P2, P4 i P5 (wybrane informacje zawarte w mojej rozprawie, stanowiące treść wynalazku P3, pokrywają się z informacjami zamieszczonymi w wynalazku P5-(zgłoszenie P405481 - Załącznik 6j) oraz wiedzę (*know-how*) nagromadzoną podczas opracowywania szczegółów algorytmu DLL, komórki KDLL oraz budowy prototypów maszyn mikroDLL i mDLL). Technopark działając wraz z Politechniką Łódzką na rzecz ECBNT, w ramach rozszerzenia projektu budowy laboratoriów BioNanoPark wraz z wkładem własnym głównych udziałowców – Miasta Łódź oraz Województwa Łódzkiego, pozyskał środki na budowę ARUZa z Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości.

Po uzyskaniu środków finansowych ze sprzedaży licencji, po konsultacjach z 6 współtwórcami wynalazków, dokonałem rozszerzenia 3 spośród złożonych do Urzędu Patentowego RP zgłoszeń patentowych (P1, P2 i P4) o takie same zgłoszenia do Urzędu Patentowego UE. Dodatkowo napisałem tekst następnego zgłoszenia (P3) do Urzędów Patentowych RP i UE.

Ani Politechnika, ani Technopark nie podołałaby tak wielkiemu zadaniu jak budowa ARUZa i dlatego ogłoszono przetarg, który wygrał łódzki oddział firmy Ericpol. Zaproponowałem, żeby prace rozpocząć od skonstruowania trzeciego prototypu, który później został nazwany mikroARUZ. Stanowił on fragment konstrukcji maszyny docelowej, który w warunkach laboratoryjnych został poddany intensywnym testom. W działaniach tych nie brałem już udziału. Dalsze prace prowadzili inżynierowie elektronicy z Katedry Mikroelektroniki i Technik Informatycznych PŁ we współpracy z firmą FOREL, którzy wcześniej pracowali wraz ze mną przy kolejnych etapach budowy maszyn mikroDLL i mDLL. Dołączyli do nich również pracownicy firmy Ericpol oraz jeden pracownik Katedry Fizyki Molekularnej PŁ.

Pomimo, że szczegółowo sformułowane zostały najważniejsze założenia konstrukcyjne, to jednak należało jeszcze rozwiązać szereg dodatkowych zagadnień technicznych. Najważniejsze z nich to: potrzeba przygotowania odpowiedniego pomieszczenia, opracowanie oraz zbudowanie systemów zasilania i chłodzenia oraz zapewnienie odpowiedniego poziomu tłumienia zakłóceń generowanych przez maszynę i do niej docierających. Wszystkie te wyzwania zostały uwzględnione w projekcie budowy, którą rozpoczęto we wrześniu 2014 roku.

Urządzenie umieszczone zostało w łódzkim Technoparku, w specjalnie zbudowanym budynku o kształcie walca. Na najwyższym piętrze znajduje się pomieszczenie o 16 metrach średnicy i 4,5 metra wysokości. Umieszczona jest w nim klatka Faraday'a o tłumienności promieniowania elektromagnetycznego do 100 dB (należy zaznaczyć, że klatka Faraday'a o tak wielkich rozmiarach i o takim poziomie tłumienia fal elektromagnetycznych i jest unikatową konstrukcją w skali europejskiej). W pomieszczeniu tym znajduje się ARUZ, który zawiera około 3200 płyt PCB zawierających po 9 układów FPGA. Łączna suma układów FPGA wynosi około 29000, co czyni tę maszynę jedyną w świecie konstrukcją zawierającą tak wielką liczbę jednocześnie ze sobą współpracujących układów FPGA. Do wzajemnego połączenia tych układów oraz połączenia ich z systemami zasilania, serwerów oraz układu

sterującego USDLL zużyto 12 ton przewodów sygnałowych i zasilających o łącznej długości ponad 100 km. Cały system waży około 50 ton, a pobór mocy wynosi około 150 kW.

Systemy zasilania zaprojektowane są podobnie jak to ma miejsce w instalacjach superkomputerowych. Napięcie trójfazowe z sieci energetycznej dociera do jednostki UPS, a następnie jest przesyłane do każdego z 20 paneli. Na panelach tych umocowanych jest po 12 redundantnych zasilaczy niskiego napięcia przeznaczonych do zasilania pionowych sekcji zawierających po 12 płyt PCB, na których znajdują się przetwornice obniżające napięcia do poziomów wymaganych przez producenta układów FPGA. System wyposażony jest też w niezależny generator Diesla służący do zasilania awaryjnego w razie dłuższego zaniku napięcia w sieci energetycznej. Układy zasilania znajdują się na zewnątrz klatki Faraday'a w pomieszczeniach pod ARUZem. Odprowadzanie ciepła z urządzenia realizowane jest poprzez umieszczenie płyt na pionowych radiatorach, przez które przepływa woda. Wymienniki ciepła znajdują się na zewnątrz budynku.

### **3.3.3.5. ARUZ - podsumowanie**

W chwili gdy piszę te słowa urządzenie ARUZ znajduje się w ostatniej fazie budowy. Prawdopodobnie w czasie gdy moja rozprawa będzie oceniana maszyna będzie już uruchomiona, a jej funkcjonalność przetestowana. Jednak będzie to dopiero początek drogi zmierzającej do użycia tego urządzenia do zastosowań praktycznych. Dzięki programowalnym układom FPGA, maszyna ta może służyć nie tylko do wykonywania symulacji układów molekularnych metodą DLL. W chwili włączenia jej do zasilania, a przed wpisaniem plików konfiguracyjnych, ARUZ stanowić będzie przestrzenną sieć połączonych ze sobą układów FPGA, w których można zapisać dowolną kombinację układów logicznych. Pozwoli to rozwiązywać problemy należące nie tylko do różnych dziedzin techniki, ale także inne (np. funkcjonowanie sieci neuronowych w mózgu lub zagadnienia z dziedziny nauk socjologicznych). Ich wspólną cechą powinny być problemy dotyczące układów składających się z wielkiej ilości obiektów wykonujących jednocześnie działania zależne od ich wewnętrznego stanu oraz stanu wejść pochodzących od najbliższych sąsiadów.

Obecnie Politechnika Łódzka, firma Ericpol oraz łódzki Technopark skoncentrowana są, na tworzeniu zespołu programistów, naukowców z dziedziny fizyko-chemii oraz inżynierów elektroników, którzy będą potrafili w sposób efektywny wykorzystać możliwości powstałego urządzenia. W początkowej fazie uwaga skupiona będzie na pełnym zaaplikowaniu algorytmu DLL w takiej postaci, aby przyszły użytkownik, nieznający szczegółów konstrukcyjnych ARUZa, mógł się nim posłużyć. W tym celu musi zostać wytworzone oryginalne, niedostępne na rynku, oprogramowanie wymagające dużego nakładu pracy i inwencji twórczej osób zatrudnionych bezpośrednio przy obsłudze maszyny. W następnym okresie (lub jednocześnie z procesem wdrażania algorytmu DLL) układane będą algorytmy oraz pisane będzie oprogramowanie przeznaczone do wykonywania innych algorytmów niż DLL.

Jeśli wyżej opisane działania (lub ich część) powiodą się, to powstała maszyna wraz z oprogramowaniem stanowić będzie unikalną konstrukcję. Jeśli dodatkowo ARUZ znajdzie zastosowania praktyczne, a osoby budujące i obsługujące tę maszynę zdobędą doświadczenie, to otworzą się nowe perspektywy. Możliwe stanie się budowanie podobnych urządzeń, ale o znacznie większym potencjale przetwarzania danych. Mając na uwadze szybki postęp w dziedzinie elektroniki (tej klasycznej - krzemowej i tej przyszłej – organicznej i molekularnej) maszyny zawierające układy logiczne pracujące równolegle będą budowane coraz częściej (co już ma miejsce, przykładem mogą tu być mikroprocesory wielordzeniowe, klastry komputerowe, superkomputery lub maszyny dedykowane). Oryginalna konstrukcja ARUZa mieści się w czołówce tych urządzeń, ale powodzenie tego przedsięwzięcia zależeć będzie głównie od profesjonalizmu i operatywności zespołu obsługującego ARUZa oraz dobrej woli sponsorów i rozumienia przez nich szansy rozwoju jaką daje ta technologia.

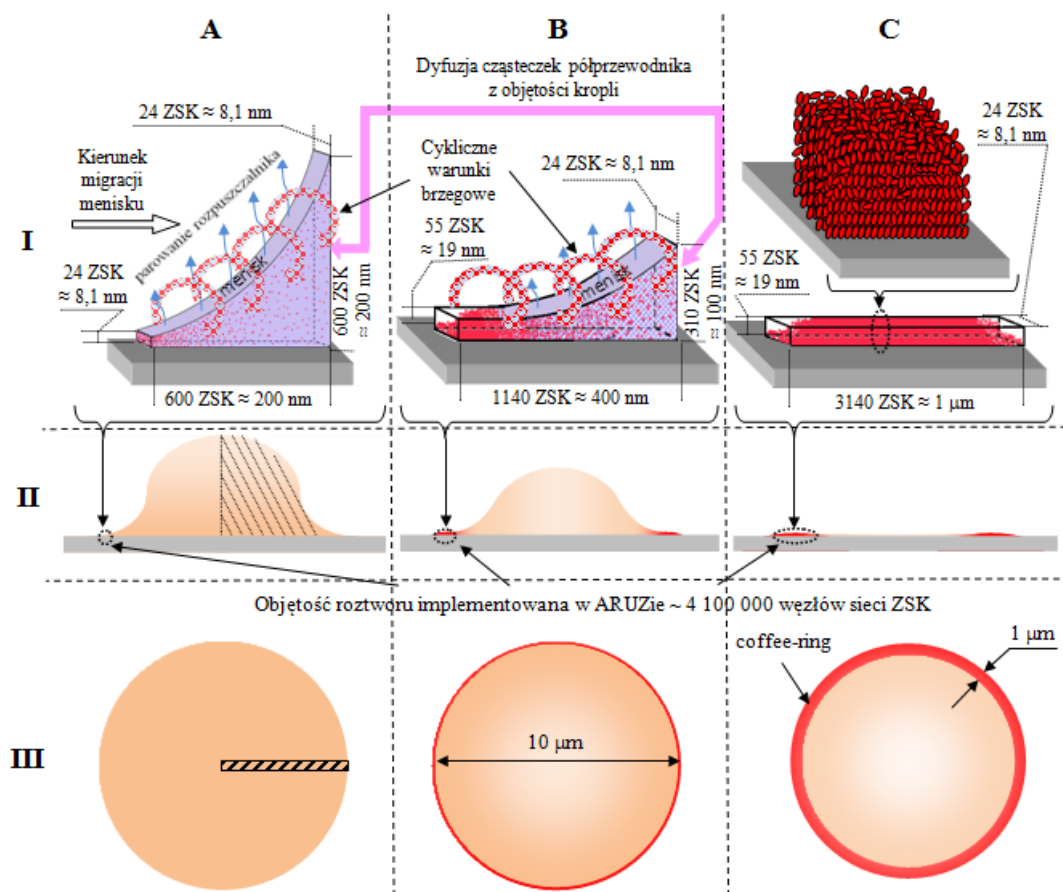
## **3.4. Przykład zastosowania maszyny ARUZ do analizy zagadnień dotyczących elektroniki organicznej**

W dziedzinie elektroniki organicznej analizator ARUZ może zostać użyty, między innymi, do symulacji: procesów odpowiedzialnych za tworzenie cienkich warstw półprzewodników organicznych nanoszonych różnymi metodami, transportu nośników ładunku w półprzewodnikach organicznych, przepływu prądów indukowanych światłem, transportu nośników ładunku w kanale tranzystorów OTFT i w obszarze objętościowych złącz *p-n* w diodach OPVD i OLED oraz innych zjawisk odpowiedzialnych za właściwości przyrządów półprzewodnikowych (również nieorganicznych).

Poniżej przedstawię moją propozycję zastosowania analizatora ARUZ do symulacji procesów jakie zachodzą podczas powstawania warstw półprzewodników organicznych nanoszonych na podłoża za pomocą drukarek atramentowych (*w j. ang. ink-jet-printing*).

ARUZ zawiera ponad 29000 układów FPGA, co daje możliwość implementacji ponad 4 mln węzłów zredukowanej sieci kubicznej (ZSK). W celu oszacowania objętości roztworu półprzewodnika dla jakiej można będzie dokonać symulacji za pomocą ARUZa posłużę się, dla przykładu, wymiarami charakterystycznymi dla kolumnowych struktur PTCDI [H1]. Odległość pomiędzy cząsteczkami tego materiału w ułożeniu face-on wynosi około 0,34 nm i można przyjąć, że takiej odległości będzie odpowiadał odstęp pomiędzy węzłami sieci ZSK w analizatorze (Załącznik 3, Aneks 5). Po prostych rachunkach objętość modelowego roztworu zawartego w komórkach operacyjnych (np. komórkach KDLL) ARUZa będzie wynosiła około  $1,4 \cdot 10^{-6}$  pl (pikolitra).

W procesie wydruku, krople roztworu półprzewodnika lub przewodnika organicznego po opuszczeniu dyszy drukarki osiadają na podłożu tworząc koliste plamy (Rys. 1.AIII). Następnie, po odparowaniu rozpuszczalnika z kropli powstają wzory, które stanowią elementy obwodów elektronicznych. Objętość takiej kropli wynosi od 4 pl do 30 pl (typowa średnica kropli mieści się w granicach od 7  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ ). Stanowi to około  $3 \cdot 10^6$  objętości modelowego roztworu (do obliczeń przyjąłem średnicę kropli 10  $\mu\text{m}$ ), co zmusza do ograniczenia obszaru symulacji do niewielkiego fragmentu kropli.



Rys. 1. Widok kropli osiadłej na podłożu i jej przekroju poprzecznego w trzech etapach czasowych: tuż po wydruku (AIII i AII); w trakcie parowania rozpuszczalnika (BIII i BII); po całkowitym wyparowaniu rozpuszczalnika (widoczny jest coffee-ring) (CIII i CII). W wierszu (I) naniesiono obszary symulacji obejmowane przez ARUZa w trakcie kolejnych etapów symulacji, stanowiące fragmenty kropli oznaczone kółkami na przekrojach (AII, BII i CII). Na powiększeniu widoczny jest ułożenie cząsteczek półprzewodnika po zakończeniu symulacji (po wyparowaniu rozpuszczalnika) (CI). Liniami ukośnymi na kropli (AIII) i jej przekroju poprzecznym (AII) zaznaczono obszar, który modelowany w całości, pozwoliłby dokonać symulacji dającej pełną informację o zjawiskach zachodzących w całej objętości kropli.

Wyboru tego fragmentu można dokonać korzystając z symetrii kołowej kropli, analizy rozmiarów modelowanych cząsteczek rozpuszczalnika i półprzewodnika oraz cyklicznych warunków brzegowych jakie zrealizować można w analizatorze.

Jeżeli jako rozpuszczalnik przyjmiemy chloroform, to cząsteczki rozpuszczalnika można potraktować jako elementy punktowe mieszczące się w jednej komórce operacyjnej (w przypadku rozpuszczalników o bardziej rozbudowanych cząsteczkach jedna molekula może zajmować więcej niż jedną komórkę operacyjną). Cząsteczka PTCDI jest płaska, o proporcjach krótkiej do długiej osi około 1:2. Przy czym długa oś cząsteczki, w zależności od długości podstawników, mieści się w granicach od 1,4 nm do 1,7 nm [H1]. Taki obiekt można przybliżyć prostokątem o wymiarach 3x5 węzłów ZSK należących do jednej płaszczyzny (7 komórek operacyjnych). Obszar symulacji wybieramy tak, aby na obwodzie kropli nie mogły się znaleźć mniej niż 2 cząsteczki PEDI ułożone długimi osiami. Uniemożliwia to oddziaływanie cząsteczki „samej ze sobą” w układzie z cyklicznymi warunkami brzegowymi (Rys 1.AI i 1.BI). Ze względów konstrukcyjnych analizatora wygodnie jest przyjąć rozmiar 24 węzły sieci ZSK liczone wzdłuż obwodu kropli (co daje 4,8 długich osi cząsteczki). Przyczyni się to do zmniejszenia obszaru symulacji 2400 razy.

Pomimo że objętość modelowanego roztworu została znacznie zredukowana (obszar zakresowany na Rys. 1.AII i 1.AIII), to nadal będzie ona około 1260 razy większa od możliwości jakie daje ARUZ. Można jednak wykonać symulacje bardzo ważnych procesów (dla jednych zastosowań niepożądanych - półprzewodniki [66], a dla innych wymaganych - przewodniki [67]), które zachodzą podczas parowania rozpuszczalnika na brzegu kropli (tzw. coffee-ring effect [68]). Jeśli założyć, że grubość warstwy półprzewodnika na obwodzie kropli, powstałej po wyparowaniu rozpuszczalnika, będzie wynosiła około 19 nm (11 warstw idealnie ułożonych cząsteczek PTCDI w konfiguracji edge-on – 55 węzłów sieci ZSK), a liczba węzłów sieci ZSK liczona wzdłuż obwodu kropli wynosi 24, to długość modelowanej warstwy będzie miała ponad 1  $\mu\text{m}$  (Rys. 1.CI, 1.CII i 1.CIII). Wynosi to około 1/10 średnicy kropli (Rys. 1.CIII), co stanowi, znaną z doniesień literaturowych, szerokość warstwy półprzewodnika powstałej na obwodzie kropli po całkowitym wyparowaniu rozpuszczalnika [67].

Za coffee-ring effect, w przypadku roztworów półprzewodników małowcząsteczkowych, odpowiedzialna jest krystalizacja cząsteczek w obszarze menisku jaki powstaje na brzegach kropli. Menisk ten wystąpi, gdy kropla osiadzie na podłożu o dobrej zwilżalności (Rys. 1.AI, 1.BI, 1.AII i 1.BII). W jego obszarze, ze względu na szybsze niż w centralnej części kropli parowanie rozpuszczalnika, powstaje gradient stężenia cząsteczek półprzewodnika. Za krystalizację tych cząsteczek odpowiedzialny jest mechanizm podobny do tego jaki występuje podczas wytwarzania zorientowanych warstw organicznych półprzewodników metodą wylewania strefowego [28, H6 i H7]. W metodzie tej, roztwór cząsteczek półprzewodnika w sposób ciągły dostarczany jest poprzez dyszę na powierzchnię przesuwanego się podłoża. Pomiedzy dyszą a podłożem wytwarza się menisk, który przemieszcza się wraz z podłożem. Na końcu menisku (w jego najwęższej części) stężenie cząsteczek półprzewodnika jest na tyle duże, że zaczynają one ze sobą oddziaływać i dołączać do wcześniej powstałych struktur krystalicznych (np. cząsteczki PTCDI układające się w przewodzące struktury kolumnowe typu edge-on [H1 i H6]). Przy odpowiednim doborze: rodzaju półprzewodnika i rozpuszczalnika, temperatury i szybkości dozowania roztworu oraz rodzaju, temperatury i szybkości przesuwu podłoża, uzyskuje się warstwy o dużej powierzchni i wysokiej orientacji przestrzennej cząsteczek. Charakteryzują się one znaczną anizotropią przewodnictwa [H6, H7, 30, 35, 36, 37, 38].

Na krawędzi kropli również następuje przesuwanie się menisku w stronę jej środka, co jest spowodowane parowaniem rozpuszczalnika. Dzięki rekonfigurowalności układów FPGA kształt modelowanego w analizatorze fragmentu roztworu można dynamicznie zmieniać w trakcie trwania symulacji. Pozwoli to symulować położenie przesuwanego się menisku przy jednoczesnym zachowaniu stałej objętości analizowanego fragmentu roztworu (Rys. 1.AI, 1.AII i 1.AIII). Cząsteczki półprzewodnika dostarczane są do menisku, nie za pomocą dyszy jak w metodzie wylewania strefowego, ale poprzez ich dyfuzję z centralnej części kropli. Zależnie od szybkości parowania rozpuszczalnika warstwy półprzewodników mogą mieć różną morfologię:

- a) Jeśli parowanie rozpuszczalnika nastąpi zbyt szybko, to w warstwie nie zdążą się formować struktury krystaliczne i po odparowaniu rozpuszczalnika warstwa będzie miała budowę amorficzną wykazującą bardzo słabe przewodnictwo.
- b) Jeśli rozpuszczalnik będzie parował wolno to większość materiału zgromadzi się na obwodzie kropli. Po całkowitym wyparowaniu rozpuszczalnika powstanie koło, na którego obwodzie znajdzie się

warstwa z uporządkowanymi cząsteczkami o dobrym przewodnictwie. W części centralnej warstwa będzie znacznie cieńsza, jej struktura będzie częściowo krystaliczna, bądź amorficzna, a jej przewodnictwo będzie znacznie mniejsze niż na obwodzie koła (nawet o kilka rzędów wielkości). Efekt ten wykorzystywany jest do drukowania ścieżek przewodzących (krople drukowane są w ten sposób, że się częściowo pokrywają np. tak jak koła olimpijskie [66]).

- c) Jeśli rozpuszczalniki będą parowały na tyle wolno, aby w objętości kropli zaczynały powstawać drobne krystaliny półprzewodnika i jednocześnie wystarczająco szybko, żeby nie doszło do wytworzenia coffee-ring, to po odparowaniu rozpuszczalnika powstanie warstwa z ziarnami krystalicznymi półprzewodnika o równomiernej gęstości powierzchniowej. W całej objętości warstwy przewodnictwo będzie jednakowe (choćby mniejsze niż na obrzeżach kropli w przypadku wystąpienia efektu coffee-ring). Takie warstwy, w kolejnych etapach wydruku, nadają się do wytwarzania takich elementów jak rezystory, diody lub tranzystory OTFT [67].

Szczegółowy mechanizm tworzenia się takich warstw nie jest do końca poznany. O tym, czy po wydruku uzyskamy warstwy typu a), b) lub c) decydują takie parametry jak: rodzaj półprzewodnika i rozpuszczalnika w roztworze, temperatura i lepkość roztworu, napięcie powierzchniowe w menisku i szybkość parowania rozpuszczalnika oraz rodzaj i temperatura podłoża.

Symulacja zjawisk zachodzących na krawędzi kropli, wymaga jednoczesnego uwzględnienia wszystkich wymienionych wyżej czynników. ARUZ, skonfigurowany jako maszyna wykonująca algorytm DLL, daje takie możliwości dzięki:

- 1) implementacji elementów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych (cząsteczki półprzewodnika, rozpuszczalnika oraz ich wzajemne oddziaływanie) - rodzaj półprzewodnika i rozpuszczalnika oraz napięcie powierzchniowe w menisku,
- 2) zadaniu zróżnicowanej ruchliwości cząsteczek rozpuszczalnika i półprzewodnika - lepkość roztworu,
- 3) wykonaniu testu Monte-Carlo w każdym kroku symulacji – temperatura oraz szybkość parowania rozpuszczalnika,
- 4) implementacji właściwości komórek KDLL w taki sposób, aby w cienkiej warstwie przy podłożu oddziaływały one z cząsteczkami rozpuszczalnika i półprzewodnika – rodzaj podłoża,
- 5) równoległej pracy wszystkich komórek KDLL - jednoczesne uwzględnianie wszystkich czynników,
- 6) możliwości kontroli stanu maszyny w dowolnej chwili - śledzenie dynamiki procesu.

Przy odpowiednio dobranych warunkach symulacji (lub odpowiadającego jej procesu nadruku kropli), cząsteczki półprzewodnika w warstwie powstałej na obrzeżu kropli mogą utworzyć uporządkowane, warstwowo ułożone struktury edge-on. Na Rys. 1.CI przedstawiłem powiększenie fragmentu takiej warstwy, dla której nie dobrano optymalnych warunków symulacji (w miarę oddalania się od podłoża uporządkowanie cząsteczek jest coraz gorsze). Stopień uporządkowania cząsteczek w istotny sposób wpływa na ruchliwość nośników ładunku [27] i w dalszym etapie, po przekonfigurowaniu ARUZa, można przeprowadzić symulacje zależności przewodności tak uzyskanych warstw od warunków ich wytwarzania, temperatury oraz natężenia pola elektrycznego w półprzewodniku [51]. Dodatkowo, po wprowadzeniu (w trakcie symulacji tworzenia się warstwy) do roztworu półprzewodnika cząsteczek innych substancji (np. wody), można symulować wpływ gęstości pułapek oraz zjawiska rekombinacji na transport nośników ładunku.

W przedstawionym przykładzie pokazałem, że za pomocą ARUZa możliwe jest przeprowadzenie symulacji zjawisk zachodzących w niewielkim, choć bardzo ważnym, fragmencie wydrukowanej kropli roztworu półprzewodnika. Podstawową trudność sprawiać tu będzie zapewnienie prawidłowej szybkości dyfuzji cząsteczek półprzewodnika z objętości kropli do obszaru menisku. W miarę upływu czasu, gdy krystalizacja zachodzi na krawędzi kropli (a także w objętości kropli), liczba cząsteczek dostarczanych do menisku maleje. Dynamika tego zjawiska musi być wcześniej zbadana na podstawie niezależnych symulacji procesu krystalizacji w objętości roztworu.

W niedalekiej przyszłości, z pomocą w rozwiązaniu tego problemu może przyjść postęp technologiczny zarówno w dziedzinie miniaturyzacji układów scalonych wykonywanych w technologii krzemowej jak i produkcji drukarek atramentowych. Już teraz, przy większych nakładach finansowych, niż tych przeznaczonych na budowę ARUZa, oraz zastosowaniu dostępnych układów FPGA o największych zasobach [59] można zbudować maszynę zawierającą co najmniej 100 razy więcej węzłów sieci od ARUZa. Pojawiają się też na rynku drukarki, w których średnica kropli mieści się

w granicach od 1  $\mu\text{m}$  do 2  $\mu\text{m}$  [68]. Zmniejsza to objętość kropli o trzy rzędy wielkości w stosunku do rozpatrywanych w opisanym wyżej przykładzie. Złożenie tych dwóch elementów umożliwia przeprowadzenie symulacji zjawisk zachodzących w modelowym roztworze obejmującym 0,1 objętości kropli roztworu półprzewodnika. Przy zastosowaniu cyklicznych warunków brzegowych w zupełności wystarczy to do prowadzenia symulacji zjawisk zachodzących w całej objętości kropli, bez konieczności wstępnego badania szybkości dyfuzji cząsteczek w objętości kropli.

## LITERATURA

- [1] <http://www.ibs.it/code/9788896051009/white-book-polymer.html>
- [2] K. Matyjaszewski and M. Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference (Volume 2: Polymer Characterization, Conductivity Measurements)*, (2012) 847–877; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444533494000583>
- [3] [http://cnmat.berkeley.edu/system/files/attachments/OE-A\\_Brochure+2007\\_5MB\\_72dpi.pdf](http://cnmat.berkeley.edu/system/files/attachments/OE-A_Brochure+2007_5MB_72dpi.pdf)
- [4] E. R. Patchett, et al., *Organic Electronics* **15** (2014) 1493–1502
- [5] <http://www.spinverse.com/printed-intelligence-finland-roll-business/>
- [6] A. Teichler, J. Perelaer, and U. S. Schubert, *J. Mater. Chem. C*, **1** (2013) 1910–1925
- [7] <https://www.plusplasticelectronics.com/retail/samsung-to-mass-produce-mirror-oled-panels-in-2015>
- [8] W. Marciniak, *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone, zasady działania technologia i zastosowania* (rozdział 1), WNT, Warszawa, 1979
- [9] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical transport in solids, with particular reference to organic semiconductors* (caption 1.), Pergamon Press Ltd., Oxford, 1981
- [10] A. V. Teplukhin, *Journal of Structural Chemistry*, **54**(1) (2013) 65-74
- [11] J. Jung, R. Gisko, A. Rybak, *Przegląd Elektrotechniczny*, **85** (2) (2009) 177-181
- [12] J. Y. Kim et al., *Chemical Physics Letters*, **398** (2004) 367–371
- [13] R. T. Weitz, et al., *Chem. Mater.*, **21** (2009) 4949–4954
- [14] C. H. Kim, et al., *Synthetic Metals* **162** (5-6) (2012) 460-465
- [15] L. Onsager, *Physical Review*, **54** (1938) 554-557.
- [16] P. Langevin, *Annales de Chimie et de Physique*, **28** (1903) 433
- [17] J.J. Thomson, *Philosophical Magazine*, **47** (1924) 337
- [18] J. Jung, I. Głowacki and J. Ulański, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 7000-7007
- [19] A. Rybak, et al., *Materials Science-Poland*, **24**, No. 2/2 (2006) 527-534
- [20] I. Głowacki, J. Jung, and J. Ulański, *Synth. Met.*, **109** (2000) 143-146
- [21] J. K. Jeszka, J. Ulański, and M. Kryszewski, *Nature*, **289**, (1981) 390-391
- [22] M. C. Scharber et al., *Adv. Mater.*, **18** (2006) 789–794
- [23] Feng Liu et al., *Journal of polymer Science B: Polymer Physics* **50** (2012) 1018–1044
- [24] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, **107** (1981) 9
- [25] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319–1335
- [26] H Shirakawa et al., *J.C.S. Chem. Comm.*, 1977 578-580
- [27] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, *IBM J. Res. & Dev.*, **45**(1) (2001) 11-27
- [28] L. Burda et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16** (1983) 1737-1740.
- [29] P. Miskiewicz et al., *Chem. Mater.*; **18**(20) (2006) 4724 – 4729
- [30] I. Tsydel et al., *Adv. Funct. Mater.*, **22**(18) (2012) 3840-3844
- [31] G. Saito, *Pure & Appl. Chem.*, **59**(8) (1987) 999—1004
- [32] M. M. AL-Amar, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **109** (2013) 270–274
- [33] Yi-Sheng Lina, *Proc. of SPIE*, Vol. 7778 77781E-2 (2010)
- [34] K. Durka et al., *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015), 1354-1364
- [35] P. Miskiewicz et al., *J. Appl. Phys.*, **104**(5) (2008) art. no. 054509
- [36] T. Marszałek et al., *The European Physical Journal Applied Physics*, **51** (2010) 33208
- [37] T. Marszałek et al., *J. Mater. Chem. C*, **1** (2013) 3190
- [38] T. Marszałek et al., *Optical Materials*, **34**(10) (2012) 1660-1663
- [39] V. Barlier et al., *Synthetic Metals*, **159**(5-6) (2009) 508-512
- [40] J. Davenas et al., *Status Solidi (A)*, **207**(7) (2010) 1627–1630
- [41] M. Menšík et al., *Polymers for Advanced Technologies*, **22**(12) (2011) 2075-2083
- [42] M. Menšík et al., *Chemical Physics*, **404** (2012) 48–55
- [43] Shuai ZG, et al. *Sci. China. Chem.*, **56**(9) (2013) 1277-1284
- [44] Janglin Chen, Wayne Cranton, Mark Fihn (eds.), *Handbook of Visual Display Technology*, (caption 5.3.1), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012
- [45] S. D. Ahn et al., *ETRI Journal*, **34**(6) (2012) 970-973
- [46] Y. Galagan and R. Andriessen, V. Fthenakis (eds.), *Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing, Third Generation Photovoltaics*, (caption 3), ISBN: 978-953-51-0304-2, In Tech, 2012



- [47] M. Oehzelt, N. Koch and G. Heimel, *Nature Communications* | 5:4174 | DOI: 10.1038/ncomms5174  
[www.nature.com/naturecommunications](http://www.nature.com/naturecommunications)
- [48] S. A. DiBenedetto, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 1407–1433
- [49] L. Wang et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 3309–3314
- [50] S. Kowarik, A. Gerlach and F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **20** (2008) 184005 (12pp)
- [51] A. G. Gagorik, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4** (2013) 36–42
- [52] <http://www.ks.uiuc.edu/Research/gpu/>
- [53] <http://top500.org/lists/2015/06/>
- [54] G. Mallocci, *Molecules*, **20** (2015) 13997-14021
- [55] M. Horsch and H. Hasse, *Chemical Engineering Science*, **107** (2014) 235–2444
- [56] E. Lipowska-Nadolska, M. Kwapisz, K. Lichy, *Systoliczne przetwarzanie sygnałów cyfrowych*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2007.
- [57] M. Gardner, *Scientific American*, **223** (1970) 120-123.
- [58] A. W. Götz et al, *J. Chem. Theory Comput.*, **8** (2012) 1542–1555
- [59] <http://www.xilinx.com/training/fpga/fpga-field-programmable-gate-array.htm>
- [60] J. Liu et al, *Nanotechnology*, **26** (2015) 291003 (11pp)
- [61] [https://pl.wikipedia.org/wiki/Tadeusz\\_Paku%C5%82a](https://pl.wikipedia.org/wiki/Tadeusz_Paku%C5%82a)
- [62] M. Kotelyanskii and D. N. theodoru (eds), *Simulation Methods for Polymer*, (caption 5) Marcel Dekker Inc., New York 2004
- [63] P. Polanowski, Praca doktorska, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, 2002
- [64] P. Polanowski, T. Pakula, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 4022-4028
- [65] US Patent No. 5,715,391, 1998
- [66] P. J. Yunker, *Nature*, **476** (2011) 308-311
- [67] A. Shimoni, S. Azoubel and S. Magdassi, *Nanoscale*, **6** (2014) 11084–11089
- [68] <https://www.youtube.com/watch?v=ZaCGoSTMHyc>
- [69] <http://www.sijtechnology.com>

Janestaw Juy