

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОДИОДЫ НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

И.Романова

Несмотря на очевидные успехи OLED-технологии, которые постоянно демонстрируются на всех проводимых в последние годы выставках дисплейной индустрии, есть много нерешенных проблем, в той или иной степени мешающих быстрой и широкой коммерциализации OLED-устройств. И сегодня компании и исследовательские центры активно работают над получением более стабильных и более дешевых органических материалов, а также над проблемой увеличения их времени жизни, или времени сохранения необходимого уровня яркости излучения органики, работающей в составе дисплеев, ТВ-экранов, осветительной техники и солнечных панелей.

Органические светодиоды (Organic Light-Emitting Diode, OLED) – это диоды, в которых излучающий слой представляет собой органическое соединение. Они состоят из следующих элементов:

- подложки (пластиковой, стеклянной, фольги);
- катода, инжектирующего электроны в излучающий слой при прохождении тока;
- слоев органических материалов, один из которых проводит дырки, инжектируемые анодом, а второй – электроны, инжектируемые катодом, в нем и происходит излучательная рекомбинация носителей заряда;
- прозрачного анода, который при прохождении тока инжектирует дырки.

В качестве материала анода обычно используется оксид индия, легированный оловом (ITO). Он прозрачный для видимого света и имеет высокую работу выхода, которая способствует инжекции дырок в полимерный слой. Для изготовления катода часто используют металлы (алюминий и кальций) с низкой работой выхода, но достаточной для инжекции электронов в полимерный слой. В качестве светоизлучающих материалов используются низкомолекулярные органические вещества (sm-OLED) и полимеры. Последние делятся на

просто полимеры, полимерорганические (POLED) и фосфоресцирующие (PHOLED) соединения.

В OLED применяются самопроводящие полимеры, которые не требуют легирующих добавок (например, частиц алюминия или сажи). Их проводимость лежит в диапазоне от 10^{-15} до 10 См/м. Для сравнения: у тефлона и кварца – 10^{-16} См/м, у кремния – 10^{-3} , у серебра и меди – 10^8 . Таким образом, электропроводящие полимеры по величине проводимости перекрывают диапазон от изоляторов до проводников.

Физический принцип генерации светового излучения OLED основан на явлении электролюминесценции в органических низкомолекулярных соединениях и в полимерах. Сначала появились OLED на основе микромолекул, однако они были слишком дороги, поскольку изготавливались с помощью вакуумного напыления. Первый шаг к созданию полимерных диодов был сделан в 1989 году, когда ученым Кембриджского университета удалось синтезировать особый полимер – полифениленвинилен. Технологически светодиоды могут быть получены нанесением на подложку полимерных материалов специальным струйным принтером.

Области применения органических диодов – дисплеи малых и средних размеров, ТВ-экраны,

осветительная аппаратура, солнечные батареи. Преимущества OLED перед плазменными дисплеями: меньшие габариты и масса; более низкое энергопотребление; возможность создания гибких экранов. Преимущества OLED перед ЖК-дисплеями: меньшие габариты и масса; отсутствие необходимости в подсветке; изображение видно без потери качества под любым углом; мгновенный отклик; высокий контраст; возможность создания гибких экранов; большой диапазон рабочих температур – от -40 до 70°C.

Основные характеристики OLED-дисплеев:

- яркость. Дисплеи обеспечивают яркость излучения от нескольких кд/м² до 100 000 и выше, причем яркость может регулироваться в очень широком динамическом диапазоне. Так как срок службы дисплея обратно пропорционален его яркости, рекомендуется работать при более умеренных уровнях яркости – до 1000 кд/м²;
- контрастность. OLED-дисплеи обладают контрастностью 1000 000:1 (контрастность ЖКД до 2000:1);

- угол обзора. На дисплей можно смотреть с любой стороны и под любым углом, причем без потери качества изображения;
- энергопотребление. OLED имеют энергопотребление в 1,5 раза меньше, чем ЖК-дисплеи. Сама жидкокристаллическая ячейка ток не потребляет, но вспомогательные средства для обеспечения ее работы (драйверы, подсветка) имеют большое энергопотребление.

Главная проблема органических диодов – недостаточное время непрерывной работы. Связана она с тем, что красный и зеленый OLED могут непрерывно работать на десятки тысяч часов дольше, чем синий. В результате этого искажается изображение. Но над этой проблемой постоянно работают ученые и разработчики. И сегодня время непрерывной работы синего OLED составляет примерно 20 тыс. ч.

Жесткие требования к такой характеристике, как время непрерывной работы, не распространяются на дисплеи сотовых телефонов, фотокамер, планшетов и иных малых устройств. Для них достаточно в среднем около 5 тыс. ч, что связано с быстрым

устареванием моделей аппаратуры. Поэтому в них OLED успешно применяются уже давно.

Надо сказать, что преимущества органических дисплеев с каждым годом становятся более востребованными, и можно предположить, что в скором времени дисплеи, произведенные по OLED-технологиям, станут доминантными на рынке потребительской электроники. Органические дисплеи встраиваются в телефоны, цифровые фотоаппараты, автомобильные бортовые компьютеры, OLED-телевизоры, выпускаются небольшие OLED-дисплеи для цифровых индикаторов, лицевых панелей автомагнитол, MP3-плееров и т.д.

Существует несколько разновидностей технологий изготовления OLED, которые постоянно развиваются и совершенствуются.

Основные направления исследований разработчиков OLED-дисплеев.

PHOLED (Phosphorescent OLED). Технология разработана Universal Display Corporation (UDC) совместно с Принстонским университетом и Университетом из Южной Калифорнии. Как и все OLED, PHOLED функционируют следующим образом: электрический ток подводится к органическим молекулам, которые испускают яркий свет. Однако в PHOLED используют принцип электрофосфоресценции, что позволяет преобразовывать до 100% электрической энергии в свет (традиционные флуоресцентные OLED преобразовывают приблизительно 25–30%).

Благодаря такой высокой эффективности преобразования энергии технология PHOLED применяется в дисплеях больших размеров и ТВ-экранах. Перспективно использование PHOLED и для освещения: если покрыть стены гигантскими PHOLED-панелями, то можно получить равномерное освещение во всем помещении, в отличие от лампочек, которые распределяют свет неравномерно. К преимуществам PHOLED-дисплеев также можно отнести яркие, насыщенные цвета, достаточно долгий срок службы и малое энергопотребление.

TOLED (Transparent and Top-emitting OLED). Технология позволяет создавать прозрачные (Transparent) дисплеи и достигать высокого уровня контрастности. Так как TOLED на 70% прозрачны при выключении, то их можно крепить прямо на лобовое стекло автомобиля, на витрины магазинов или устанавливать в шлем виртуальной реальности. Прозрачность TOLED позволяет использовать их с металлом, фольгой, кремниевым кристаллом и другими непрозрачными подложками. Поглотитель с низким коэффициентом

отражения в подложках TOLED-дисплея значительно повышает контрастность.

Для прозрачных OLED применяют стеклянную подложку (субстрат). Над ней располагается просвечивающий ITO-анод, а затем обычно следуют аморфные органические слои и прозрачный катод. Для изготовления OLED-панели площадью 1 м² требуется примерно только 1 г органических материалов.

FOLED (Flexible OLED) – гибкие OLED-дисплеи. Используется пластик или гибкая металлическая пластина в качестве подложки с одной стороны и OLED-ячейки в герметичной тонкой защитной пленке – с другой. Преимущества FOLED: ультратонкий дисплей, сверхнизкая масса, прочность, долговечность и гибкость.

STAKED OLED (SOLED, наборные, сложенные OLED). Технология экрана разработана компанией UDC. В SOLED используется следующая архитектура: изображение подпикселей складывается (красные, синие и зеленые элементы в каждом пикселе) вертикально, а не располагаются рядом, как в ЖК-дисплее или электронно-лучевой трубке. В SOLED каждым элементом подпикселя можно управлять независимо. Цвет пикселя регулируется изменением величины тока, проходящего через три цветных элемента. Яркостью управляют, меняя силу тока. Преимущества SOLED: высокая плотность заполнения дисплея органическими ячейками и, как следствие, – хорошее разрешение, а значит, высококачественное изображение (в SOLED-дисплеях качество изображения в три раза лучше, чем в ЖКИ).

На смену OLED-дисплеям приходят более эффективные и экономичные дисплеи **TMOS (Time-Multiplexed Optical Shutter, "оптический затвор с временным мультиплексированием")** – технология, в которой используется инерционность сетчатки человеческого глаза.

По типу управления OLED-дисплеи могут быть двух видов. В пассивно-матричных (PMOLED) элементы изображения формируются в точках пересечения перпендикулярных друг другу анодных и катодных полос, а управление осуществляется внешней схемой. Активно-матричные (AMOLED) управляются тонкопленочными полевыми транзисторами, расположенными в виде матрицы под анодной пленкой. Слой TFT формируется из поликристалльного или аморфного кремния. Для замены TFT разрабатываются органические транзисторы O-TFT (Organic TFT).

Цвет излучения OLED определяется структурой органических молекул. Можно реализовать

как основные цвета (красный, зеленый, голубой), так и очень широкий спектр цветовых оттенков белого излучения. Образец OLED с белым излучением, созданный фирмой Osram Opto Semiconductor, при средней яркости 1000 кд/м² обеспечивает световую отдачу 63 лм/Вт, сплошной спектр излучения и хорошую цветопередачу. В лаборатории полупроводниковых технологий Дрезденского университета получен образец белого OLED со световой отдачей 90 лм/Вт. Цветные OLED характеризуются еще большими значениями световой отдачи – до 210 лм/Вт, причем в некоторых опытных образцах зеленых светодиодов яркость достигнута 1500 кд/м².

Требования к величине яркости светодиодов зависят от области их применения: для указателей путей аварийной эвакуации достаточно яркость светящей панели 100 кд/м², а для освещения – не менее 1500–2000 кд/м².

По световой отдаче OLED сегодня уже превосходят компактные люминесцентные лампы. Определенные успехи достигнуты в увеличении срока службы OLED. Если у красных и зеленых образцов при яркости 1000 кд/м² уже достигим срок службы от 50 тыс. до 250 тыс. ч, то у голубых OLED – пока только ≤20 тыс. ч.

OLED-технологии постоянно развиваются и появляются новые поколения светодиодов.

Спин-диод. Новый тип органических светодиодов создан профессором физики Университета штата Юта Вали Уордн и научным сотрудником То Нгуеном. Это не просто электронное устройство, которое хранит некоторые данные, закодированные зарядами электронов, а именно спинтронное устройство, в котором спины электронов являются носителями информации.

Органический слой в новом OLED представляет собою полимер с необычным названием "дейтерированный DOO-PPV", который излучает оранжевый цвет, а в электроде из кобальта применен сверхтонкий слой фторида лития.

Появление нового спин-OLED стало возможным благодаря изобретению другого устройства – органического спинового затвора (organic spin valve), о создании которого разработчики нового OLED сообщили в 2004 году.

Органические спиновые затворы состоят из трех слоев: органического слоя ("дейтерированный DOO-PPV"), действующего как полупроводник и располагающегося между двумя слоями – металлическими электродами-ферромагнетиками. Один из ферромагнетических

металлических электродов изготовлен из кобальта, а другой – из химически сложной субстанции – лантанно-стронциевой окиси магния (lanthanum strontium manganese oxide).

Под воздействием малого напряжения отрицательно заряженные электроны и положительно заряженные дырки проходят через органический полупроводник. Если к электронам приложить магнитное поле, спины электронов и дырок в полупроводнике можно расположить параллельно или же в противоположных направлениях.

Замена обычного водорода на дейтерий в органическом слое повысило эффективность излучения. А применение сверхтонкого слоя фторида лития на электроде из кобальта позволяет электронам проникать в спиновый затвор с одной стороны, тогда как положительно заряженные дырки попадают в затвор с другой стороны. Эта способность затвора пропускать и электроны, и дырки прямо связана с его свойством испускать видимый свет. Затвор выдерживает работу с токами большей величины и излучает свет, интенсивность которого можно регулировать с помощью магнитного поля, в то время как для других типов светодиодов необходима дополнительная электрическая энергия для увеличения интенсивности светового потока.

Еще одна особенность нового светодиода: если существующие OLED могут излучать свет только одного из трех цветов: красного, синего или зеленого (в зависимости от типа используемого полупроводника), то спиновые светодиоды способны излучать разные цвета, которые соответствуют определенным значениям магнитного поля. Ширина и длина светодиода составляют 300 мкм (что равно суммарной ширине от трех до шести человеческих волос), а высота – около 40 нм (т.е. примерно в тысячу раз тоньше волоса человека).

Однако у технологии есть один большой недостаток: спин-светодиоды работают только при температурах ниже -33°C . Другими словами, технология нуждается в усовершенствовании, чтобы диоды могли работать при комнатной температуре.

Органические светодиоды с применением нанотехнологий созданы учеными из Мичиганского университета как альтернатива лампам накаливания и дневного света.

В обычных органических светодиодах тонкие пленки органического материала под воздействием электрического тока испускают свет. При этом материал светится по всей толщине,

и более 60% производимого света не попадает наружу.

В разработанном светодиоде для увеличения эффективности используется специальная двухслойная конструкция. Первый слой представляет собой решетку с нанометровыми ячейками, выполненную из органического материала. Второй слой состоит из нанолинз, каждая из них накрывает ровно одну ячейку. Линзы улавливают свет, который проходил бы внутрь материала, и отражают его.

Световая отдача представленной конструкции около 70 лм/Вт. Для сравнения, этот показатель для обычных ламп накаливания составляет около 15 лм/Вт, а для ламп дневного света – 90 лм/Вт. К преимуществам изобретения следует отнести доступность материалов, из которых оно изготавливается. Так, например, первый слой можно изготавливать из натуральных красителей. Кроме того, новые OLED не содержат токсичных веществ (лампы дневного света содержат ртуть). По этой технологии могут изготавливаться осветительные панели, которым можно придать любую форму.

Графен в гибком OLED. Потенциально графен идеально подходит для замены прозрачного анода из дорогой окиси олова индия (ITO) при создании прозрачных OLED. Но, к сожалению, графен обладает одним существенным недостатком (если его применять в органических светодиодах) – он имеет малую величину работы выхода электронов (порядка 4,4 эВ). Это усложняет вывод носителей заряда (дырок) из органического слоя через анод, выполненный из графена. В результате органические светодиоды с графеновым анодом не проводят электрический заряд так, как светодиоды с анодом из ITO. Кроме того, слои графена обладают высоким для подобных применений сопротивлением – более 300 Ом/м² (для сравнения, сопротивление пленок ITO – 10 Ом/м²).

Решение этой проблемы предложила группа ученых из Pohang University of Science and Technology (POSTECH, Корея). Исследователи нашли способ увеличить работу выхода графена до 6 эВ. Для этого они использовали модификацию поверхности графена водно-дисперсными проводящими полимерными композициями (например, PEDOT:PSS). Новая технология позволяет создать градиент работы выхода при переходе из графена в вышележащие органические слои, что дает возможность носителям заряда (дыркам) легче преодолевать барьер. Таким образом, в результате модификации поверхности графена увеличивается ток, проходящий через устройство.

Легированием химическими веществами (HNO_3 и AuCl_3) удалось снизить сопротивление слоя графена до 30 Ом/м^2 . Этого значения достаточно для того, чтобы анод из графена стал эффективным. Другими словами, производство анодов из модифицированного графена технологически возможно, обосновано и перспективно. Белые органические светодиоды с анодом из графена имеют хороший спектр электролюминесценции.

Эксперименты показали, что аноды из графена достаточно гибкие – они остаются стабильными при изгибе с радиусом $0,75 \text{ см}$ и механическом напряжении $1,25\%$. Более того, плотность тока в устройствах из графена практически не изменяется даже при увеличении механического напряжения в 1000 раз.

Разработанные источники света можно использовать для освещения в дизайнерских интерьерах и наружного освещения или в гибкой органической оптоэлектронике (например, в растягивающихся органических светодиодных дисплеях или солнечных батареях). В ближайшем будущем исследователи планируют улучшить характеристики графенового анода и повысить его проводимость.

Органические светодиоды ИК-диапазона. Группа американских ученых из нескольких университетов и компании Universal Display Corporation разработали дисплей, излучающий в ИК-диапазоне. Для получения ИК-излучения используется фосфоресцирующее комплексное соединение платины с порфирином, введенным в качестве добавки в полупроводник.

В традиционных OLED-диодах при подаче напряжения электроны поступают в слой органического вещества, которое переходит в электронно-возбужденное состояние, а затем излучает свет. При этом органический компонент возвращается в исходное состояние.

До сих пор в качестве органического компонента использовали флуоресцирующие красители. Суть изобретения в том, что разработаны новые фосфоресцирующие добавки, у которых переход в основное состояние происходит в течение более длительного периода времени. Комплекс платины с порфирином состоит из центрального атома платины, окруженного четырьмя порфириновыми кольцами, образующими единую циклическую структуры. Интересно отметить,

что порфирин – это биомолекула, гетероциклическое азотсодержащее соединение, которое входит в состав гемоглобина и хлорофилла.

Светодиоды на основе металлоорганических комплексов тербия и цинка получены в Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН (ФИАН). На проводящее стекло (сплав оксида олова и свинца) наносится слой ИТО, который служит прозрачным электродом. На него в вакууме напыляется несколько органических слоев синтезированного нового вещества, например, комплексного соединения, образованного несколькими основаниями Шиффа, присоединенными к атому цинка. (Основание Шиффа (азометин) – органическое соединение, в котором азот связан с арильной или алкильной группой, но не с водородом.) Сверху на эту многослойную аморфную пленку методом термического напыления наносится металлический непрозрачный слой, служащий катодом. В результате получается конструкция, напоминающая конденсатор, – два электрода, между которыми расположено несколько органических слоев. Под напряжением такой прототип светодиода начинает излучать свет. Но задача состоит не только в том, чтобы создать более простую работающую структуру, но и в том, чтобы получить большую, чем у существующих материалов, эффективность – по набору характеристик или по отдельным параметрам.

Соединения цинка не рассматривают как материал для источников освещения, так как имеют эффективность не более 25%. Но эти соединения устойчивы термически, выдерживают большие токи и поэтому перспективны для силовой электроники.

Тербиевые материалы позволяют получить эффективность фотолюминесценции вплоть до 100% (на образцах в ФИАН получена эффективность около 95%), т.е. они отдают практически все, что поглощают, незначительно изменив длину волны. Тербиевые материалы перспективны для производства самых различных дисплеев и средств освещения. Светодиоды на металлоорганических комплексах тербия очень перспективны и в будущем могут стать следующим шагом в развитии оптоэлектроники.

Гибкие OLED-дисплеи Sony. Разработаны экстрагибкие OLED-дисплеи: длина диагонали составляет 4,1 дюйма, поддерживаемое разрешение 432×240 пикселей (разрешение 121 пиксель на дюйм), толщина всего 80 мкм.

Сохранение работоспособности после многократного сворачивания в трубку радиусом

4 мм стало возможным благодаря применению новейших органических материалов при изготовлении управляющих органических тонкопленочных транзисторов и изолирующих слоев. Например, соединения 3,9-diphenyl-peri-xanthenoxanthene (Ph-PXX). Этот материал обладает целым комплексом достоинств, определивших его применение в органической электронике. Во-первых, результаты исследований показали высокую стойкость соединения к внешним воздействиям: ультрафиолетовому излучению, температуре, агрессивным веществам (в частности, кислороду), влажности. Во-вторых, Ph-PXX имеет отличные "электронные" характеристики: высокие подвижность носителей заряда и уровень инжекции носителей. По мнению специалистов, он является наилучшим органическим материалом для создания на его основе электронных устройств. Отметим также и применение мягкого органического материала для формирования изолирующего слоя. Все это и позволило создать очень гибкие дисплеи.

Разумеется, пока разработка находится на стадии изготовления прототипа. Тем не менее, компания Sony всерьез планирует заняться серийным производством гибких дисплеев, что позволит значительно снизить массу и габариты портативных электронных аппаратов на их основе без ущерба для функциональности.

Органические чернила Plexcore OC NQ. Компания Plextronic анонсировала новые чернила, которые представляют собой неводный материал для формирования органического слоя с дырочной проводимостью (Hole Injection Layer – HIL). Этот материал предназначен специально для создания фосфоресцентных OLED-излучателей. Чернила будут применяться для струйной "печати" в производстве органических светодиодных панелей и крупноформатных дисплеев.

ЛИТЕРАТУРА

- Майская В.** Органические светодиоды. Удивительное рядом. – Электроника: НТБ, 2007, №5, с.39-46.
- Беляев В.** Международному дисплейному обществу – 50 лет. – См. наст. вып., с.98-105.
- "Яркое" будущее светодиодной технологии. Международная выставка и конференция Lightfair International. – См. наст. вып., с.38-48.
- Самарин А.** OLED-дисплеи: от мифов к реальности. – Компоненты и технологии, 2007, вып.2.