

Телевизоры, компьютеры, электронные часы, микрокалькуляторы, мобильные телефоны, кассовые аппараты, цифровые фото- и видеокамеры, автомобильная аппаратура — на все это мы смотрим глазами, и поэтому все это смотрит на нас дисплеями, или, как выражаются в технике, устройствами отображения информации. Дисплеи бывают простейшие, воспроизводящие несколько знаков или цифр, и весьма сложные, которые позволяют создавать широкоформатные изображения фотографического качества.

По принципу действия дисплеи можно разделить на активные и пассивные. В активных дисплеях каждый элемент изображения — пиксель на экране компьютера или сегмент цифрового индикатора в электронных часах — сам излучает свет при подаче на него напряжения. Самый распространенный тип такого дисплея — это электронно-лучевая трубка, до недавних пор обязательный элемент каждого телевизора. В пассивном же дисплее используется внешний источник света, а элемент изображения лишь меняет свою прозрачность или степень отражения. Так происходит, например, в жидкокристаллических индикаторах (ЖКИ) часов и калькуляторов.

Качество изображения у активных дисплеев обычно выше, чем у пассивных ЖК-дисплеев. Это касается почти всех важных характеристик: яркости, контрастности, цветовой чистоты и насыщенности, инертности (времени включения — выключения одного элемента), а также угла обзора. Однако, несмотря на это, пассивные дисплеи на ЖКИ применяются очень широко — почти во всей переносной аппаратуре, например в мобильных телефонах. Прежде всего — из-за низкого потребления энергии. Дополнительные их преимущества — дешевизна, низкое рабочее напряжение, малые габариты (толщина), сравнительно несложная и хорошо отработанная технология.

До недавнего времени конкуренции у ЖКИ на рынке мобильной аппаратуры не было. Но ситуация стала меняться несколько лет назад с началом промышленного освоения светодиодных индикаторов на основе органических электролюминесцентных соединений, OLED — Organic Light-Emitting Diode.

В начале

Активные исследования в области электролюминесцентных (ЭЛ), то есть излучающих свет под действием электричества, органических материалов начались сравнительно недавно. Хотя старт был дан еще в 50-х годах прошлого столетия, когда впервые удалось наблюдать свечение тонких пленок красителя акридинового оранжевого при приложении высокого переменного напряжения. В 60-х годах было продемонстрировано свечение кристаллов полициклических ароматических систем — антрацена, нафтацена, перилена и других веществ. Для того чтобы заставить кристаллы све-

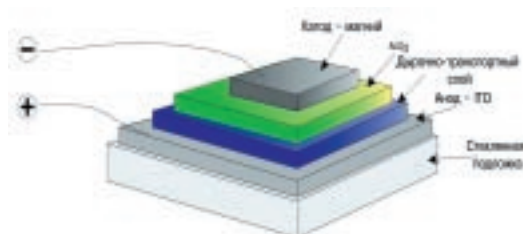
титься, слой толщиной порядка 10 мкм зажимали между двумя плоскими электродами, один из которых был полупрозрачным. Такая ячейка светила при подаче на нее постоянного напряжения 400–800 вольт.

За последующие полтора десятилетия принципиальных сдвигов в данной области не произошло, хотя и удалось несколько снизить рабочее напряжение, применив в качестве катода металлы с низкой работой выхода электрона. Но по-прежнему именно высокое напряжение, требуемое для свечения электролюминесцентной органики, было препятствием для их практического использования.

Приблизительно в то же время...

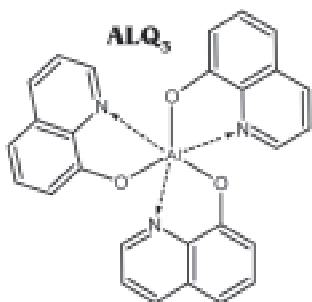
...Начинает развиваться родственная область исследований — электролюминесценция органических веществ в растворах или электрохемилюминесценция (ЭХЛ). В качестве электролюминесцентных соединений использовались, в частности, те же полициклические ароматические соединения, например 9,10-дифенилантрацен и рубрен. В простейшем случае рабочая хемилюминесцентная ячейка представляла собой емкость с двумя платиновыми сетками-электродами, заполненная раствором органического люминофора в диметилформамиде (ДМФА). Для того чтобы раствор стал проводящим, в него добавлялась какая-либо растворимая соль тетраалкиламмония, например тетрабутиламмоний перхлорат. Выбор соли был не случаен — она не должна была участвовать в электродных окислительно-восстановительных реакциях. ЭХЛ ячейки излучали свет при подаче импульсного напряжения поочередно положительной и отрицательной полярности с величиной в пределах десяти вольт. Иными словами, рабочее напряжение было небольшим, но основными недостатками ЭХЛ оказались низкая яркость, большая инертность и быстрая деградация ячеек. Последний недостаток так и не удалось преодолеть, и к середине 80-х годов эти исследования были почти полностью прекращены.

Ситуация в области твердотельных органических люминофоров решительно меняется, когда в 1987 году исследователи лаборатории фирмы «Кодак» Чинг Ван Танг и Стивен Ван Слайк демонстрируют электролюминесцентный прибор, состоящий из четырех последовательно напыленных в высоком вакууме слоев.





Первый, находящийся на поверхности стеклянной пластины, слой толщиной 200–300 нм представляет собой смешанный оксид индия — олова $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO) и служит полупрозрачным анодным электродом, сквозь который свет выходит наружу. Второй слой толщиной 50–100 нм, ароматический третичный амин, выполняет две задачи: транспортирует дырки, инжектируемые анодом, и с другой, блокирует электроны, движущиеся от катода. Третий слой толщиной 70–150 нм — электролюминесцентный слой органического хелата: *трис*-(8-гидроксихинолината) алюминия (ALQ_3).



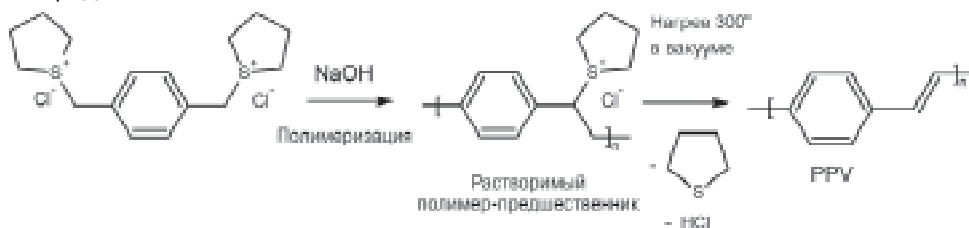
Именно внутри этого слоя происходит генерация света за счет рекомбинации электронно-дырочных пар. Завершал структуру слой магниевого катода (у магния относительно низкая работа выхода). Прибор излучал зеленый свет при подаче постоянно-го напряжения менее 10 вольт.

Несколько лет спустя, в 1990 году, исследовательская группа Кембриджского института под руководством Ричарда Френда сообщает об электролюминесценции в желто-зеленой области поли-пара-фениленвинилена (PPV) — полимера с чередующимися сопряженными двойными связями.

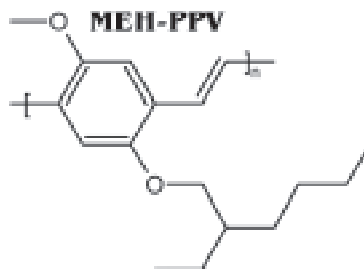


Светоизлучающая структура состоит в этом случае всего из трех слоев: тонкий слой полимера находился между ITO и катодным электродом. Основная сложность заключалась в том, что практически нерастворимый

в обычных растворителях PPV пришлось синтезировать непосредственно на подложке из растворимого предшественника.



А лишь годом позднее будущий лауреат Нобелевской премии по химии Алан Хиггер и его сотрудники по Калифорнийскому университету в Санта-Барбаре вводят в практику аналог PPV — поли-[2-метокси-5-(2'-этилгексилосилокси)-1,4-фениленвинилена] (MEH-PPV) с оранжевым цветом свечения. Элементы понемногу становятся многоцветными.



Длинные алкоксильные заместители делают этот полимер растворимым, например, в хлороформе и ксилоле. В растворенном виде он легко наносится на подложку путем центрифугирования, давая пленку толщиной около 100 нм. Это существенно упрощает технологию.

Обобщая, можно сказать, что первые эксперименты принесли много обнадеживающих результатов: рабочие напряжения в некоторых случаях удавалось снизить до 2 вольт, были получены практически все видимые цвета свечения (включая белый цвет и излучение в ИК-области), яркость свечения составляла 100–500 кд/м², пиковые яркости достигали 100 000 кд/м² (для сравнения — яркость экрана большинства телевизоров не превышает 200–300 кд/м²), индикаторы получались небольшой толщины (суммарная толщина активных слоев не превышала нескольких микрон).

Но оставалась нерешенной проблема срока службы. Для использования в бытовой аппаратуре он должен составлять хотя бы несколько тысяч ча-

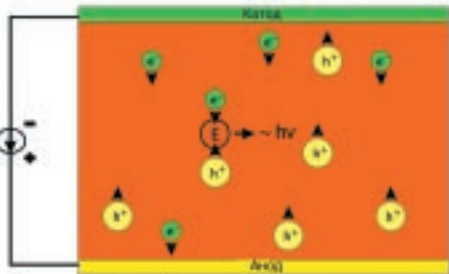
сов (8000 часов = год), а первые индикаторы светились всего несколько минут. Быстрая деградация органических материалов могла поставить крест на новом направлении, как это уже было с электрохемилюминесценцией. Однако спустя десятилетие эта проблема все же была решена, и существующие на сегодня технологии позволяют изготавливать органические индикаторы со временем работоспособности 5 тысяч часов и более.

Как работает OLED

По принципу работы индикаторы на основе органических ЭЛ соединений напоминают обычные полупроводниковые светоизлучающие диоды. Механизм возникновения свечения можно рассмотреть на примере простейшего OLED, структура которого напоминает плоский конденсатор: между двумя обкладками-электродами находится слой ЭЛ-вещества. Один электрод — катод инжектирует в органический слой электроны, второй — анод инжектирует дырки. Под действием электрического поля электроны и дырки движутся от одной органической молекулы к другой навстречу друг другу: электроны — к положительно заряженному аноду, а дырки к отрицательному катоду. Чтобы носители заряда мигрировали с молекулы на молекулу, напряженность электрического поля должна быть большой — $10^5\text{--}10^7$ В/см. Для создания такого поля при невысоком напряжении требуется очень низкая толщина активных слоев — порядка сотен нанометров.

Если в одной молекуле встречаются электрон и дырка, они рекомбиниру-

ют, образуя нейтральную возбужденную квазичастицу — экситон. Для простоты можно рассматривать экситон как пару электронов, один из которых находится в возбужденном состоянии. Если суммарный спин этой пары равен нулю, то есть электроны имеют противоположные спины, то такое состояние экситона называется синглетным. При совпадении спинов состояние называют триплетным. По теории соотношение образующихся синглетных экситонов к триплетным составляет 1:3.



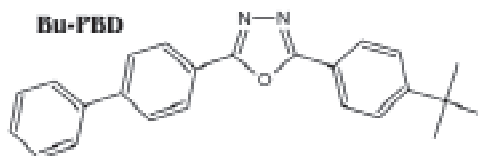
Синглетное состояние экситона очень неустойчиво. Его распад (то есть переход возбужденного электрона на более низкий энергетический уровень) может происходить с излучением интересующего нас кванта света. Это и называется фотолуминесценцией (ФЛ). Квантовая эффективность ФЛ для некоторых веществ может достигать 90% и более — это значит, что 90% всех синглетных экситонов распадаются с излучением света. Триплетное состояние экситона более устойчиво, и излучение света при распаде этого состояния в общем случае формально запрещено, однако в настоящее время известны вещества — органические комплексы редкоземельных металлов и металлов платиновой группы, которые могут способствовать излучению триплетных экситонов.

Часть электронов и дырок может проходить электролюминесцентный слой насквозь, безызлучательно рекомбинируя в других слоях или на электродах. Отсюда следует, что к электролюминесцентному веществу можно предъявить два основных требования: его структура должна способствовать транспорту заряженных носителей и увеличению вероятности встречи электронов и дырок в одной молекуле, то есть образованию экситонов.

Возьмем классический пример — молекулу поли-*пара*-фениленвинилена. Каждый углеродный атом в молекуле PPV имеет перекрывающуюся p-орбиталь с соседними атомами. Полученная таким образом связанная система p-орбиталей дает возможность электронам относительно свободно перемещаться по всей молекуле.

Большой линейный размер молекулы PPV увеличивает вероятность встречи электрона и дырки.

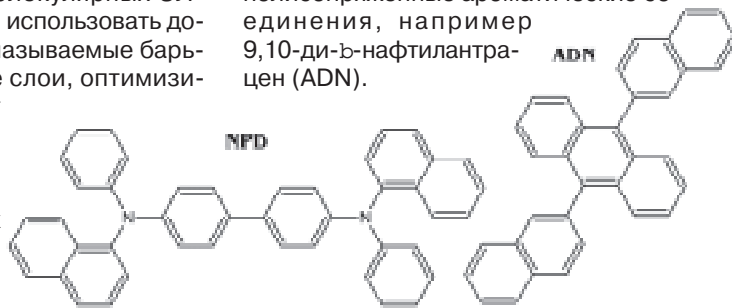
В случае низкомолекулярных ЭЛ-веществ приходится использовать дополнительные, так называемые барьерно-транспортные слои, оптимизирующие транспорт носителей заряда. Без них несбалансированная инжекция электронов и дырок в светоизлучающий слой уменьшает эффективность устройства. Рядом с катодом располагаются электрон-транспортные слои. Их задача — доставлять электроны к ЭЛ-слою (транспортная функция) и не позволять продвигаться далее к катоду (барьерная функция). Соответственно рядом с анодом находятся дырочно-транспортные слои, выполняющие аналогичные функции по отношению к дыркам. В некоторых случаях ЭЛ- и транспортные функции могут быть совмещены в одном веществе. Например, AlQ_3 — распространенный электрон-транспортный слой. В качестве таких слоев также широко применяют производные оксадиазола и триазола, например (вдохнули и попробовали разом) 2-(бифенил-4-ил)-5-(4-tert-бутилфенил)-[1,3,4]оксадиазол (Bu-PBD) и 4-(1-нафтил)-3,5-дифенил-4H-[1,2,4]триазол (TAZ).



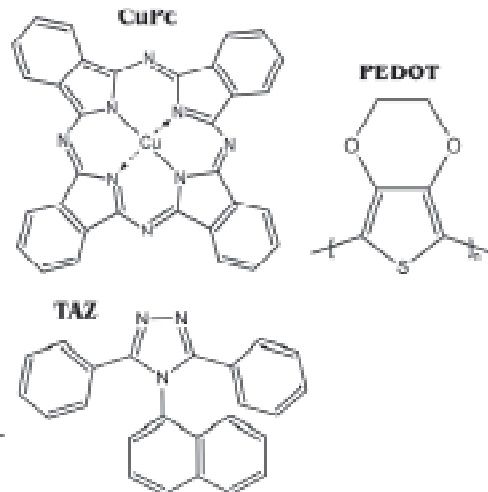
Для того чтобы увеличить эффективность работы OLED и снизить рабочую нагрузку, в качестве катода используют металлы с низкой работой выхода, например литий, кальций, магний, а также их сплавы с менее активными металлами, например с алюминием или серебром. Большая химическая активность этих металлов зачастую приводит к быстрой деградации катода, поэтому иногда для уменьшения энергетического барьера между катодом и электрон-транспортным слоем дополнительно вводят так называемый электрон-инжекционный слой. Это может быть очень тонкий слой (порядка 1 нм) фторидов цезия или лития. Тогда в качестве катода можно использовать алюминий, по эффективности он сравним с катодами на щелочноземельных металлах.

Самые распространенные материалы дырочно-транспортных слоев —

третичные ароматические амины, например 4,4'-бис[N-(1-нафтил)-N-фенил-амино]бифенил (α -NPD), а также полисопряженные ароматические соединения, например 9,10-ди-*b*-нафтилантрацен (ADN).

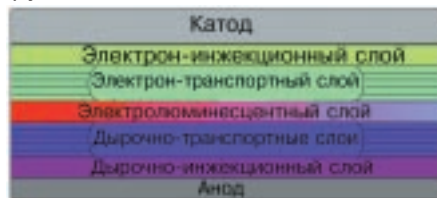


Для дополнительного увеличения эффективности между анодом и дырочно-транспортным слоем может находиться дырочно-инжекционный слой. Эти слои часто делают из порфириновых комплексов, таких, как фталлоцианин меди (CuPc), а также из некоторых сопряженных полимеров — полианилинов, поли-3,4-этилендиоксифенолов (PEDOT).



Дырочно-инжекционный слой, помимо своей основной функции, уменьшает неровности анодного электрода. Это весьма важно, поскольку в сильных электрических полях геометрия поверхности электродов существенно влияет на скорость деградации органических слоев и соответственно на время жизни устройства.

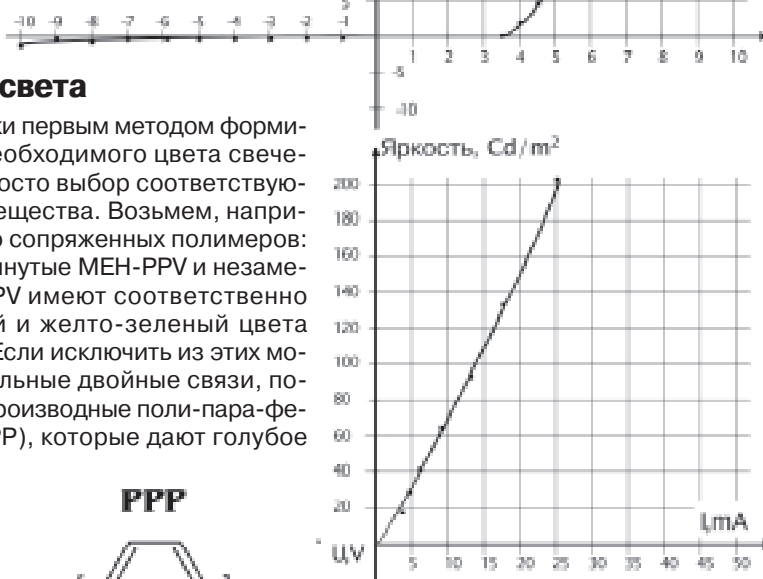
В итоге всех этих страстей конструкция OLED сегодня выглядит так.



Но почему диод?

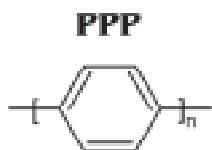
Дифференцированный механизм транспорта носителей заряда приво-

дит к несимметричной вольт-амперной характеристике (ВАХ) OLED, напоминающей ВАХ обычного полупроводникового диода. Например, для прибора со структурой ITO (250 нм)/а-NPD(60 нм)/ALQ₃(90 нм)/Al:Ca (500 нм) и площадью активного элемента 1 см² типовая ВАХ выглядит вот так. А зависимость яркости от тока для этого прибора почти линейна.

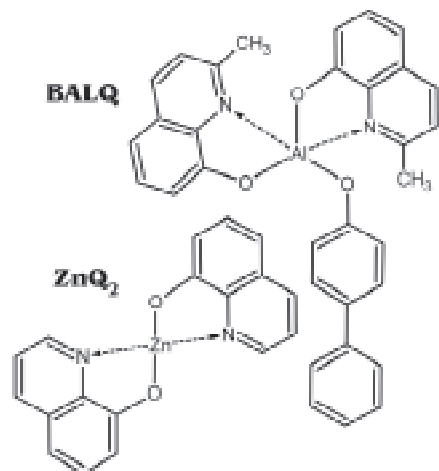


О цвете света

Исторически первым методом формирования необходимого цвета свечения был просто выбор соответствующего ЭЛ-вещества. Возьмем, например, серию сопряженных полимеров: вышеупомянутые МЕН-PPV и незамещенный PPV имеют соответственно оранжевый и желто-зеленый цвета свечения. Если исключить из этих молекул винильные двойные связи, получают производные поли-пара-фенилена (PPP), которые дают голубое свечение.

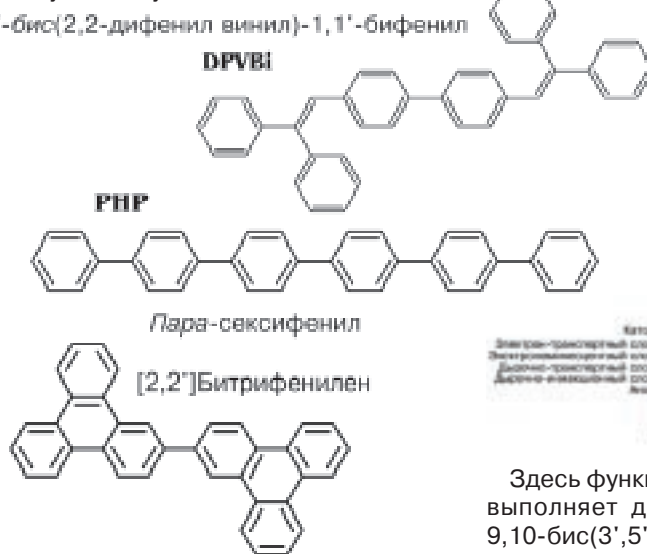


Модифицируя структуру низкомолекулярных соединений, также можно получить разные цвета. Из хинолиновых комплексов, кроме уже упоминавшегося ALQ₃ с зеленым цветом свечения, используют — бис-(8-гидроксихинолилат) цинка (ZnQ₂) с желтым свечением и бис-(2-метил-8-гидроксихинолилат)-(1,1'-бифенил)-4-олят) алюминия (BALQ) с голубым.



Многие соединения из группы поликонденсированных ароматических можно использовать как ЭЛ-вещества. Спектр их излучения в большин-

стве случаев лежит в голубой области. Вот несколько распространенных голубых излучателей.

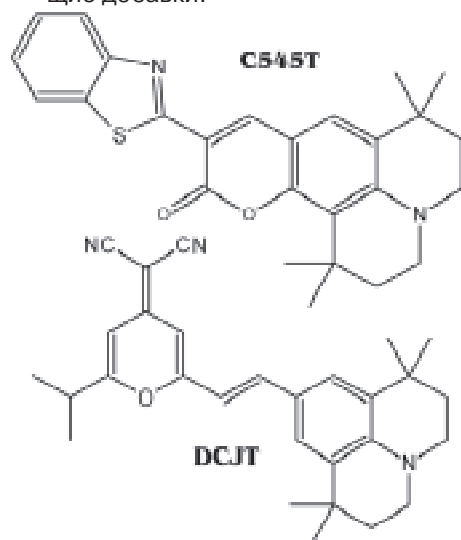


Это что касается выбора вещества излучателя. Но можно, не изменяя основного вещества, вводить в него фотолюминесцентные добавки. Излучение в этом случае происходит за счет перехода экситонов, возникающих в молекулах базового слоя, на молекулу красителя-добавки. Распад синглетного экситона, находящегося на молекуле красителя, вызывает излучение в области фотолюминесценции

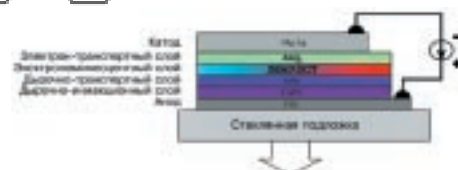


ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА

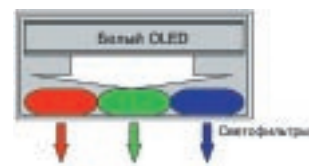
этого красителя. Красный и зеленый цвета свечения могут давать следующие добавки.



Функцию базового слоя часто выполняют барьерно-транспортные слои. Если использовать одновременно нескольких красителей, можно получить прибор с белым цветом свечения. Вот пример подобной структуры.

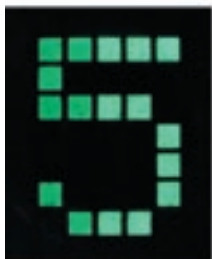


Здесь функцию базового вещества выполняет дырочно-транспортный 9,10-бис(3',5'-дифенил)фенилантрацен (JBEM). Допированный периленом (P) слой JBEM излучает в голубой области спектра. Если добавить красный краситель (DCJT), суммарное излучение слоя будет воспринимать глазом как белый свет. Использование белых OLED позволяет применять еще один способ: цветные светофильтры. Правда, при этом падает яркость.



Конструкция индикаторов

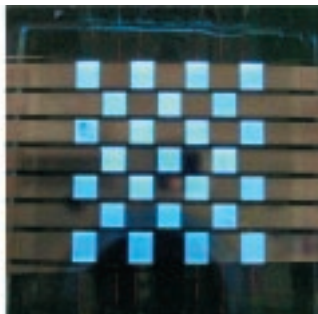
На сегодняшний день существует несколько основных конструкций и методов изготовления OLED-дисплеев. Первый, наиболее простой метод — нанесение светоизлучающей структуры на стеклянную пластину. Сверху структура должна быть тщательно герметизирована, чтобы исключить попадание кислорода, паров воды и других агрессивных примесей из воздуха. Иногда для их поглощения на поверхность структуры или во внутренний объем дисплея добавляют слой геттера. Если индикатор представляет собой прямоугольную матрицу пикселей (наподобие телевизионного экрана), то возможны два варианта соединения отдельных элементов. В первом варианте аноды и катоды элементов соединяют так, чтобы получилась взаимно пересекающаяся матрица проводников. Линии горизонтальных и вертикальных



соединений выводятся наружу в виде контактов, к которым подключается схема управления.



Такие дисплеи называются пассивно-матричными — подразумевается, что внутри дисплея нет схемы управления. Вот так выглядит в работе матричный дисплей 7x7 пикселей. Структура зеленого индикатора: ITO/TPD/ALQ3/Al:Ca, структура голубого: ITO/TPD/PHP/Al:Ca.



Во втором варианте соединения один из электродов делают общим для всех элементов, а электронику управления вводят внутрь структуры дисплея. Такой дисплей называется активно-матричным. Каждым отдельным элементом здесь управляет отдельная схема, состоящая из нескольких транзисторов. Транзисторы формируют на той же стеклянной подложке, что и OLED-структура, методом тонкопленочного осаждения поликремния по TFT-технологии (thin film transistor). Именно так делают компьютерные ЖК-мониторы.

Если применить в качестве подложки для OLED-пластины кремния, то возникает соблазнительная возможность — объединить схему управления и светоизлучающие элементы в едином конструктивном решении. Схема управления в этом случае формируется стандартным образом на кремниевой пластине. На поверхность выводят электроды будущей OLED-структуры. На них наносят транспортные и ЭЛ-слои и в конечном счете — полупрозрачный верхний электрод. Для

Управление жидким кристаллом

С.М.Комаров

Жидкий кристалл, который всего-то за полтора десятка лет превратился из довольно-таки таинственного вещества, способного переливаться всеми цветами радуги, в объект массового производства, состоит из длинных и сравнительно узких молекул. Благодаря анизотропии формы молекулы способны выстраиваться в определенном порядке относительно друг друга и делают это либо сами по себе, в результате фазового перехода при изменении температуры, либо под действием растворителя. Наиболее удобна для описания различных форм термотропных жидких кристаллов (а именно из них делают всевозможные дисплеи) так называемая номенклатура Фриделя, которую предложили во время первого пика интереса к этим веществам, в 20–30-х годах XX века. Она выделяет три обширных класса — нематики, холестерики и смектики. В первом случае длинные оси молекул вытянуты почти в одном направлении. В результате появляется некая избранная ось, и это не может не сказываться на свойствах вещества, в частности

оптических. Холестерик — это тот же нематик, но в нем есть винтовая ось симметрии, то есть в соседних слоях направления молекул повернуты друг относительно друга. Нематик становится холестериком даже при небольшой добавке в жидкий кристалл оптически активного вещества, например холестерина, в честь которого и назван класс. Смектик упорядочен значительно лучше — в нем молекулы не только выстроены параллельно, но еще и не сдвигаются относительно друг друга; его структура состоит из четких слоев. Это

соединение — не настоящий кристалл только лишь потому, что расстояния между молекулами внутри слоя не одинаковы.

Если свет поляризован, то при прохождении его по жидкому кристаллу направление поляризации света может измениться. Именно этим свойством пользуются создатели жидкокристаллических дисплеев. Обычно такой дисплей состоит из двух поляризационных фильтров, повернутых на 90° относительно друг друга. Свет через них не проходит. Однако жидкий кристалл между этими филь-

трами качественно меняет ситуацию — если он примет форму спирали, то свет, «вращаясь», изменит поляризацию и пройдет сквозь второй фильтр. Прикладывая электрическое напряжение, можно, разрушая спираль, влиять на яркость свечения той или иной точки дисплея.

Сейчас, чтобы выстроить молекулы кристалла в одном и том же направлении по всей площади дисплея, используют технику, придуманную лет сто назад: натирают бархатом в нужном направлении поверхность, покрытую тонкой полимерной пленкой, причем делают это в чистой комнате, поскольку мельчайшие пылинки воздуха способны испортить матрицу. При этом на поверхности появляются мелкие царапинки — бороздки, в которые укладываются молекулы. Такая технология — удовольствие не из дешевых, да и чем больше размер дисплея, тем больше вероятность нанести какой-нибудь дефект. Поэтому ученые во всем мире ищут способы, как делать эти бороздки, не прикасаясь к подлож-

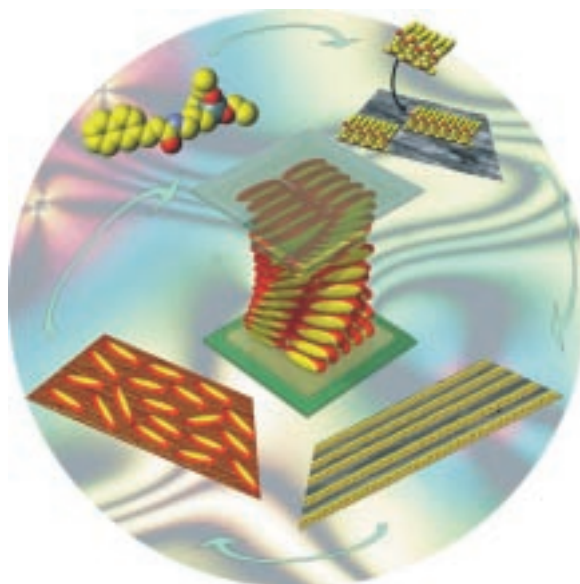


Схема ячейки жидкокристаллического дисплея из смектика