

Органическая фотоника и органическая оптоэлектроника

Научная сессия Отделения физических наук
Российской академии наук, 30 января 2013 г.

PACS number: 01.10.Fv

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306g.0653

30 января 2013 г. в конференц-зале Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (РАН) состоялась научная сессия Отделения физических наук РАН "Органическая фотоника и органическая оптоэлектроника".

Объявленная на web-сайте ОФН РАН www.grad.ac.ru повестка заседания содержала следующие доклады:

1. **Витухновский А.Г.** (Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва). *Органическая фотоника: успехи и разочарования.*

2. **Алёшин А.Н.** (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург). *Органическая оптоэлектроника на основе композитных (полимер–неорганические наночастицы) материалов.*

Статьи, написанные на основе докладов, публикуются ниже.

PACS numbers: 42.70.Jk, 85.60.Dw, 85.60.Pg
DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306h.0653

Органическая фотоника: успехи и разочарования

А.Г. Витухновский

1. Введение

Органическая фотоника — это достаточно новая область науки и индустрии, связанная с производством на единой технологической платформе оптических устройств из органических материалов. Основным достоинством органической фотоники является низкая стоимость используемых материалов и технологий производства, а также гибкость устройств, изготовленных из органических материалов. Научные исследования, проводимые в области органической фотоники, нацелены на создание нового поколения телекоммуникационной и вычислительной техники, фотовольтаических (photovoltaic — PV) [1] и светоизлучающих устройств (Organic Light Emitting Diodes — OLED) [2].

За последние десять лет в области технологии органических светоизлучающих диодов (OLED) был достигнут огромный прогресс. Были решены проблемы внут-

ренней эффективности использования фосфоресцирующих красителей и достигнут прогресс в вопросе стабильности. Стабильность и эффективность синих светодиодов могут быть ещё улучшены, но для многих приложений вполне достаточно и достигнутых параметров. Несмотря на большие успехи в достижении высокой (близкой к 100 %) внутренней эффективности преобразования энергии, ещё имеются возможности для повышения внешней эффективности преобразования энергии для OLED.

Производится уже много мобильных телефонов с использованием органических светоизлучающих диодов, но для больших дисплеев решения производственных проблем пока обходятся слишком дорого. Именно поэтому первыми на рынок выходят крупные компании. Например, Sony выпустила OLED-телевизор — и это действительно выглядит эффектно, — но с ценой в несколько тысяч долларов, что в данный момент представляет собой скорее демонстрацию технических и финансовых ресурсов, чем продукт для массового рынка.

Несмотря на продемонстрированные достижения OLED-технологии, ряд процессов (экситонное тушение, потери фотонов и др.) ограничивают её широкое применение и требуют поиска новых подходов для увеличения эффективности и яркости. Органические светоизлучающие транзисторы (Organic Light Emitting Transistor — OLET) являются альтернативными источниками света, объединяющими, при похожей конструкции, механизм переключения тонкоплёночных транзисторов (Thin Film Transistor — TFT) и электролюминесценцию органических материалов. Таким образом, OLET-технология — это принципиально новый шаг в органической фотонике. Впечатляющим достижением в области OLET является создание устройства с тремя эмиссионными слоями и внешним квантовым выходом 5%, сопоставимым с аналогичным параметром для OLED-устройств [3].

На рисунке 1 представлены принципиальные схемы устройств органической фотоники, некоторые достижения которой следует отметить особо.

2. Немного про органическую фотовольтаику

Органическая фотовольтаика (PV) добилась огромных успехов за последние десять лет, тем не менее PV сильно уступает OLED в зрелости. Хотя в PV-технологии нет проблем, присущих OLED-технологии, стабильность органических соединений является здесь серьёзной проблемой в связи с неизбежным воздействием солнечного



Рис. 1. Устройства органической фотоники.

освещения. PV-технология пока не может конкурировать с традиционными неорганическими технологиями. Конкурирующие технологии, например с использованием ячеек на основе теллурида кадмия (CdTe), в настоящее время достигли стоимости 1 доллар за ватт, а стоимость материалов оценивается менее чем в 0,05 доллара за ватт, что почти не оставляет места для органики. Эффективность имеет огромное значение, и в этой области достигнут значительный прогресс, особенно при использовании полимеров. При введении фуллеренов в органические солнечные элементы достигнута эффективность более чем 6%. Это значительное улучшение, вселяющее оптимизм. Появляющиеся в печати сообщения о преодолении 10%-ного барьера следует рассматривать весьма осторожно, хотя именно преодоление 10%-ного барьера открывает возможности для широкого коммерческого использования органических PV-ячеек.

Органическая солнечная батарея состоит из активного слоя, расположенного между двумя электродами (рис. 2) [4]. Когда такая система освещается внешним источником, фотоны поглощаются внутри активного слоя, создавая при этом пары носителей заряда (экситоны). Чтобы такая ячейка была эффективной, фотогенерированные экситоны должны распадаться на само-

стоятельные носители — электрон (e^-) и дырку (h^+) проводимости, чтобы обеспечить накопление заряда на электродах. Причём распад должен произойти в течение времени жизни экситонов во избежание рекомбинации. Стандартная толщина активного слоя в органических солнечных батареях 100–300 нм, поскольку такая толщина обеспечивает практически полное поглощение излучения в спектральной полосе вблизи длины волны 530 нм. Однако производительность такой солнечной ячейки ограничена из-за малой длины диффузии экситонов в органическом активном слое и малой подвижности свободных зарядов (электронов и дырок). В результате на электроды попадает мало зарядов, т.е. полная эффективность преобразования оказывается низкой. Частично компенсировать эти негативные факторы позволяет уменьшение толщины активного слоя до 50 нм, что, правда, снижает эффективность поглощения света, т.е. не даёт возможности значительно повысить общую эффективность.

Применение металлических наночастиц позволяет увеличить поглощение света в сверхтонких активных слоях. Из-за большой величины электромагнитного поля вблизи наночастиц увеличивается вероятность диссоциации экситонов. Кроме того, возрастает за счёт рассеяния доля поглощённых фотонов. Поскольку оптические свойства наночастиц в значительной степени зависят от их размера, существует возможность "настроить" максимум поглощения солнечной батареи оптимальным образом.

Эффективность преобразования энергии в ячейках, содержащих наночастицы золота диаметром 50 нм, оценивается одновременно по трём факторам: доле поглощения фотонов, эффективности диссоциации экситонов и эффективности сбора заряда на электродах. С помощью золотых наночастиц удаётся повысить эффективность преобразования энергии на 65% (при той же толщине активного слоя) [5, 6]. А. Нозином (А. Nozik) была предложена другая многообещающая концепция увеличения эффективности органических солнечных батарей с использованием полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек — Quantum Dots (QD)), внедрённых в органическую матрицу [7]. Экспериментально продемонстрирован эффект размножения эксито-

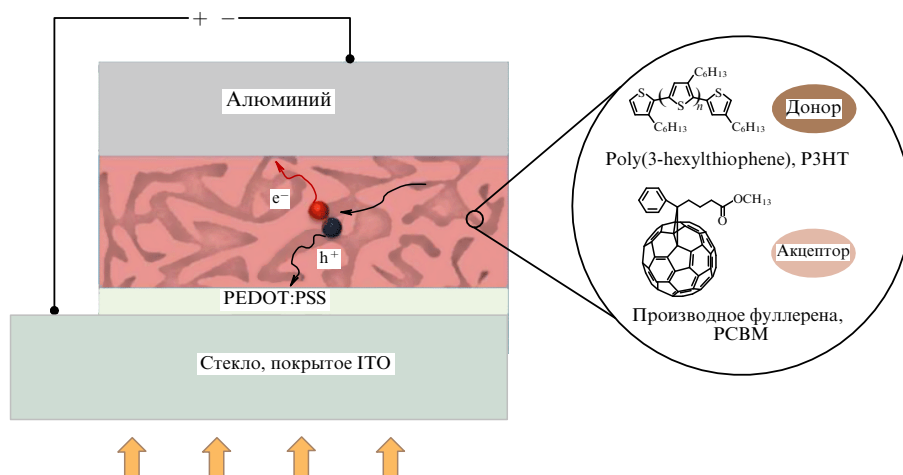


Рис. 2. Процесс преобразования света в органической солнечной батарее (PV-ячейке). PEDOT:PSS — poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), ITO — индий-оловянный оксид, PCBM — [6,6]-phenyl-C61-butyrac methyl ester.

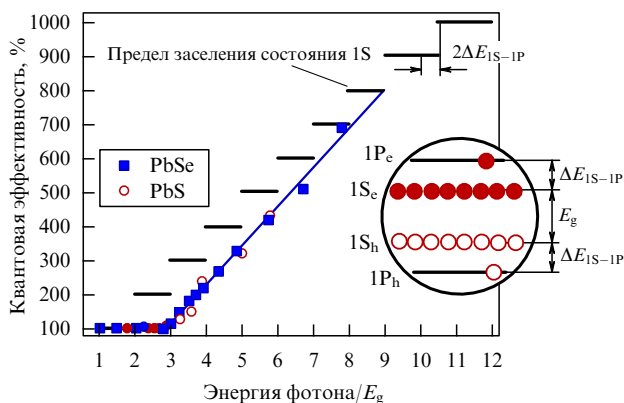


Рис. 3. Эффект размножения экситонов [8].

нов (Multiexciton Generation — MEG) в полупроводниковых коллоидных квантовых точках — эффект, не имеющий места в массивных (bulk) полупроводниках [8].

Показано, что фотон с энергией, в 7,8 раз большей ширины запрещённой зоны E_g (рис. 3), имеет тепловые потери $\approx 10\%$, в то время как при "обычном сценарии" потери составляют около 90%. В результате эффективность фотон-экситонной конверсии превышает 700% (sic!). Последнее обстоятельство крайне привлекательно для создания эффективных солнечных батарей. Правда, имеется и ограничивающий фактор — перенос зарядов от коллоидной квантовой точки к электродам далеко не эффективен и пока не предложена реальная конструкция устройства.

3. Больше про светоизлучающие органические устройства

Известное явление излучения света полупроводниковыми материалами при прохождении через них тока широко используется в неорганических светодиодах, где под воздействием проходящего тока в полупроводнике образуются электронно-дырочные пары (экситоны), которые в процессе последующей рекомбинации излучают свет в определённом диапазоне длин волн.

К середине 1980-х годов было показано, что некоторые из синтезированных органических веществ, а именно вещества на основе так называемых малых органических молекул [9], а также полимеров [10], способны преобразовывать электрический ток в видимый свет. Следует отметить определённые преимущества органики.

Первое — это присущее органическим полупроводникам и отсутствующее у неорганических свойство, которое даёт возможность в достаточно широких пределах изменять спектр излучения OLED посредством изменения структуры излучателей света (органических молекул) и использовать сополимеры или так называемые малые молекулы, а также их комбинации. Тем самым предоставляется возможность создавать материалы, способные излучать видимый свет самых разнообразных цветов и оттенков.

Второе важнейшее свойство, дающее огромные преимущества новым материалам, — это технологичность изготовления светоизлучающих устройств. Наносить слои "малых" органических молекул можно известными методами вакуумного напыления или покрытия с применением центрифугирования, что позволяет использовать давно разработанное оборудование и тем самым

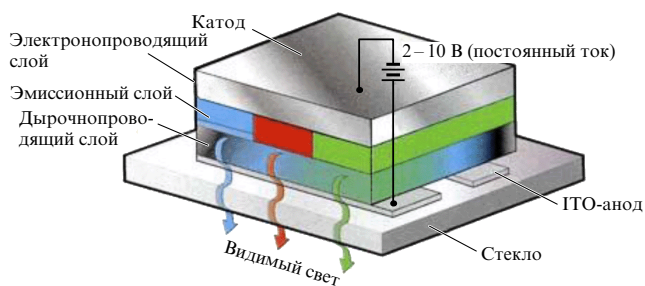


Рис. 4. Устройство органического светоизлучающего диода.

удешевлять производство. Что касается OLED на основе полимеров, здесь вовсе можно использовать принтеры для струйной печати, при этом полупроводящие полимеры растворяют в соответствующем органическом растворителе и с помощью струйного принтера наносят на стеклянную или пластиковую подложку.

OLED-пиксель устроен достаточно просто (рис. 4). В отличие от жидкокристаллического или плазменного дисплея, OLED-дисплею не требуется двух стёкол, достаточно одного, представляющего собой анод, стекла, на которое наносится прозрачный проводящий материал — индий-оловянный оксид (ITO). Затем наносятся слои органического материала (транспортные для дырочной и электронной составляющих проводимости), а также эмиссионный слой толщиной около 100 нм, в котором происходят рекомбинация электронно-дырочной пары и образование квантов света. В качестве катода используется тонкий слой металлического сплава с низкой работой выхода электронов (например, покрытый алюминием фторид лития).

Необходимо подчеркнуть принципиальное отличие OLED-пикселя от жидкокристаллического. В первом случае пиксель — активный элемент (излучает свет), во втором — пассивный (используется свет, отражённый от молекул жидкого кристалла). Кроме того, дисплеи на основе OLED-технологии отличаются низким энергопотреблением, высокой контрастностью (благодаря активному излучению света), малым временем отклика пикселя, а также малым весом и малой толщиной — всё это даёт серьёзные преимущества данной технологии перед плазменной и жидкокристаллической технологиями.

В качестве подложки дисплея может быть использовано не стекло, а гибкий прозрачный пластик. В этом случае органический "сэндвич" представляет собой тонкую и гибкую конструкцию, что открывает перед разработчиками огромные возможности для создания приборов отображения информации совершенно нового качества и для совершенно новых применений.

OLED-дисплеи уже сегодня получили большое распространение. В основном это небольшие дисплеи с непосредственной адресацией (пассивная матрица) для карманных электронных устройств, таких как сотовые телефоны, MP3-плееры, цифровые фотокамеры и т.п. Первым коммерческим OLED-прибором из этой категории был монохромный дисплей для автомобильного приёмника, выпускавшийся фирмой Pioneer (Япония) с 1997 г.

В настоящее время в ведущих научно-исследовательских и технологических центрах интенсивно проводятся разработки и исследования новых композитных нано-

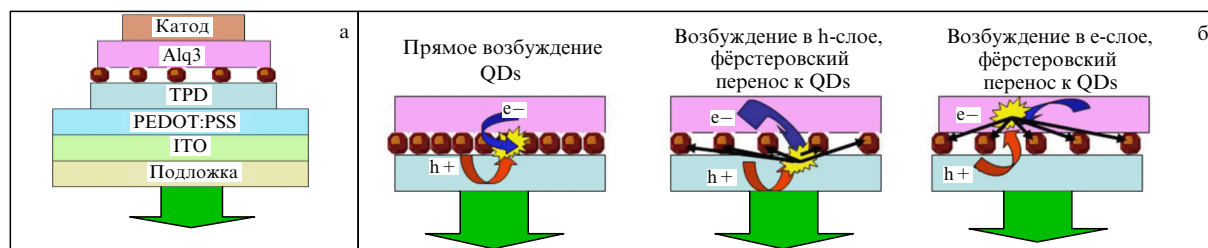


Рис. 5. Конструкция QD-OLED и различные механизмы возбуждения QDs. (а) Схема QD-OLED. (б) Слой квантовых точек CdSe/CdS между ETL (Alq3) и HTL (TPD).

материалов, а также фотонных и оптоэлектронных устройств, использующих разнообразные гибридные наноструктуры [11, 12]. В частности, ведутся исследования и разработки органических светоизлучающих диодов [13, 14]. Особый интерес для создания OLED-устройств представляют собой многослойные наноструктуры, включающие в себя органические матрицы и внедрённые в них полупроводниковые коллоидные квантовые точки "ядро–оболочка" со сферической и более сложной формой (например, нанотетраподы CdTe/CdSe [15]).

Созданные на основе таких структур органические светоизлучающие диоды (QD-OLEDs) [16, 17] обладают рядом преимуществ перед обычными органическими светодиодами (OLEDs). Это связано с уникальными оптическими свойствами коллоидных квантовых точек, в том числе с высокой эффективностью люминесценции и возможностями перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне.

В Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) разработан светоизлучающий диод на основе многослойных наноструктур, в котором роль эмиттеров играют полупроводниковые коллоидные квантовые точки (QDs) CdSe/CdS [18]. Получены их спектры поглощения, фото- и электролюминесценции. Продемонстрировано сильное влияние квантово-размерных эффектов на спектральные и электронные характеристики диода. Показано, что скорости передачи энергии экситонного возбуждения от органических молекул квантовым точкам возрастают более чем на порядок величины при уменьшении диаметра ядра, CdSe, частицы от 5 до 3 нм и существенно зависят от толщины её оболочки, CdS. На рисунке 5 приведена схема модельного QD-OLED, в котором в качестве электропроводящего слоя (Electron Transition Layer — ETL) использовался Alq3 (tris(8-hydroxyquinolinato) aluminium), а в качестве дырочнопроводящего слоя (Hole Transition Layer — HTL) — TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-spirobifluorene). Возможные механизмы возбуждения квантовых точек представлены на рис. 5б.

С использованием спектров поглощения квантовых точек и спектров люминесценции материалов дырочнопроводящего и электропроводящего слоёв, а также классического фёрстеровского выражения для переноса энергии электронного возбуждения [19] были оценены скорости переноса для каждого проводящего слоя (см. таблицу). Сделан вывод о переносе энергии электронного возбуждения от TPD к квантовым точкам с ядром CdSe диаметром 3 нм и толщиной оболочки CdS 0,5 нм.

Таблица. Скорость донор-акцепторного переноса K_{D-A} от TPD и Alq3 к квантовым точкам

K_{D-A} TPD	K_{D-A} Alq3
$1,1 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$	$5,5 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$

В результате проведённых исследований установлено, что изменение размеров ядра и оболочки квантовых точек CdSe/CdS, а также их плотности расположения в активном слое диода позволяет не только существенно влиять на его спектральные характеристики (в том числе на длину волны и ширину линии излучения), но и значительно модифицировать скорости передачи экситонного возбуждения от органических молекул доноров квантовым точкам.

Наряду с изменением плотности расположения квантовых точек в активном слое диода, это даёт возможность сильно влиять на электронные характеристики и эффективность функционирования устройства. Проведённые оценки указывают также характерные величины расстояний между областью p–n-перехода (в которой происходит образование экситонов в органических молекулах на границе транспортных слоёв диода) и областью, в которой должен быть размещён слой квантовых точек для эффективного функционирования устройства QD-OLED. Результаты работы демонстрируют возможность эффективного управления спектральными характеристиками и скоростями электронных процессов в нанофотонных устройствах, созданных на основе внедрённых в органическую матрицу квантовых точек.

4. Заключение

Несмотря на очевидные успехи OLED-технологии, которые постоянно демонстрируются на всех проводимых в последние годы выставках дисплейной индустрии, осталось достаточное количество нерешённых проблем, в той или иной степени мешающих быстрой коммерциализации продукта. В частности, компании и исследовательские центры активно работают над получением более стабильных и более дешёвых органических материалов, а также над проблемой увеличения их времени жизни или времени сохранения необходимого уровня яркости излучения органики, работающей в составе дисплеев.

Самая большая проблема, с которой сталкивается отрасль OLED-дисплеев, имеет лишь косвенное отношение к самим материалам OLED. Это, как ни удивительно, стабильность не только органических соединений, но и кремниевой подложки. В отличие от излучения дисплеев, производимых с помощью других технологий, излучение OLED-дисплеев пропорционально инъекти-

руемому току, что делает их особенно чувствительными к деградации платы транзисторов, которая ответственна за их включение и выключение. В связи с этим для OLED-дисплеев с активной матрицей нужны особенно надёжные и стабильные управляющие транзисторы. Таким образом, производители дисплеев были вынуждены использовать для транзисторных плат поликристаллический кремний вместо менее дорогого аморфного кремния. Исследования, направленные на решение этой проблемы, продолжаются, компании пытаются разработать новые материалы или новые методы отжига, но проблема остаётся. Ещё одной проблемой является структурирование дисплея, т.е. определение пикселей. В настоящее время в промышленности используются в основном теневые маски, которые прекрасно подходят для небольших дисплеев, но трудно масштабируются до больших размеров. Большие маски гнутся и образуют пыль, и оба эти вопроса — производственные. Возможно, разработка эффективных OLET-устройств позволит решить эту болезненную проблему. Хотя развитие материалов и конструкций продолжается, большинство фундаментальных вопросов решено лишь частично, а вопросы изготовления эффективных OLED требуют особого внимания.

Судя по количеству научных центров и компаний, вовлечённых в исследования и разработки, а также по объёмам инвестируемых средств, производство OLED-дисплеев является одной из самых быстро растущих отраслей в мире. Samsung SDI, RITdisplay, Pioneer, Univision Technology Inc., Philips — первая пятёрка мировых компаний, которая сегодня поставляет на рынок до 80 % OLED-панелей, причём доля компании Samsung составляет около 50 %. По данным исследовательской американской компании iSuppli, в Китае около 40 институтов и предприятий занимаются OLED-технологиями. В ряде стран научные исследования и разработки поддерживаются правительством на уровне национальных программ, такие программы есть в США, Японии, Европейском союзе, Китае. Следует сожалеть об отсутствии аналогичной национальной программы в России, где работы в этой исключительно перспективной области органической фотоники проводятся небольшим числом научных групп.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке ООО "Оптоган — Органические световые решения" и гранта РФФИ (12-03-00839). Автор благодарен своим коллегам В.С. Лебедеву, А.А. Вашенко и Р.Б. Васильеву.

Список литературы

1. Park S H et al. *Nature Photon.* **3** 297 (2009)
2. Forrest S R *Nature* **428** 911 (2004)
3. Capelli R et al. *Nature Mater.* **9** 496 (2010)
4. Son H J et al. *Energy Environ. Sci.* **5** 8158 (2012)
5. Shahin S, Gangopadhyay P, Norwood R *Proc. SPIE* **8471** 84710D (2012)
6. Wu J-L et al. *ACS Nano* **5** 959 (2011)
7. Ellingson R J et al. *Nano Lett.* **5** 865 (2005)
8. Schaller R D et al. *Nano Lett.* **6** 424 (2006)
9. Tang C W, VanSlyke S A *Appl. Phys. Lett.* **51** 913 (1987)
10. Burroughes J H et al. *Nature* **347** 539 (1990)
11. Ohtsu M (Ed.) *Nanophotonics and Nanofabrication* (Wenheim: Wiley-VCH, 2009)
12. Бочкарев М Н, Витухновский А Г, Каткова М А *Органические светоизлучающие диоды (OLED)* (Нижний Новгород: ДЕКОМ, 2011)

13. Tu C-C et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 213102 (2011)
14. Cheng K-Y et al. *Nano Lett.* **11** 1952 (2011)
15. Васильев Р Б, Дирин Д Н, Гаськов А М *Успехи химии* **80** 1190 (2011) [Vasiliev R B, Dirin D N, Gaskov A M *Russ. Chem. Rev.* **80** 1139 (2011)]
16. Anikeeva P O et al. *Nano Lett.* **9** 2532 (2009)
17. Wood V et al. *Nano Lett.* **9** 2367 (2009)
18. Вашенко А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 118 (2012) [Vashchenko A A et al. *JETP Lett.* **96** 113 (2012)]
19. Förster Th *Ann. Physik* **437** 55 (1948)

PACS numbers: 72.80.Le, 72.80.Tm, 73.40.Lq, 73.61.Le, 73.61.Ph
DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306i.0657

Органическая оптоэлектроника на основе композитных (полимер–неорганические наночастицы) материалов

А.Н. Алёшин

Нанокompозитные материалы на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц представляют большой интерес в связи с их практическим применением в устройствах органической электроники, таких как органические светодиоды (ОСД) (Organic Light-Emitting Diodes — OLEDs), органические полевые транзисторы (ОПТ) (Organic Field-Effect Transistors — OFETs), солнечные батареи, ячейки памяти и др. [1–5]. Элементы органической электроники на основе гибридных (полимер–неорганические наночастицы) материалов совместимы с технологией печатной органической электроники, которая в настоящее время является одной из самых многообещающих и перспективных благодаря её высокой производительности и низкой себестоимости.

Интеграция на наноуровне органических (полимер) и неорганических (наночастицы) материалов позволяет создавать оптоэлектронные структуры, совмещающие в себе технологичность трёхмерной (3D) полимерной матрицы с уникальными электрическими и оптическими свойствами неорганических наночастиц (0D-квантовые точки размером около 10 нм). В таких структурах оба компонента работают совместно, позволяя управлять цветом излучения ОСД. При этом вид спектра излучения зависит от типа полимера и от вида, размера и функционализации наночастиц. В частности, для получения излучения белого цвета необходимо совместить в одной структуре материалы, излучающие в синей, зелёной и красной (или синей и оранжевой) областях спектра. Комбинация эмиттеров, излучающих в различных спектральных областях, требует понимания и контроля процессов переноса носителей заряда в таких системах, где транспорт экситонов из более широкозонного эмиттера (синего) в более узкозонный (оранжевый, красный) может приводить к излучению света только из узкозонного материала при 100%-ной эффективности переноса энергии.

Управление процессами переноса заряда для достижения последовательной эмиссии света из всех имеющихся в активном слое ОСД материалов является наиболее важной задачей для получения эмиссии белого

А.Н. Алёшин. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, РФ. E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru