

ORGANICZNY BLASK PRZYSZŁOŚCI

Ludzkość od zarania chciała przezwyciężyć ciemność. Mimo rozwoju cywilizacyjnego dopiero od niedawna potrafimy pokonać mrok, korzystając z czegoś innego niż ogień. Żarówka zmieniła życie milionów, a teraz miliony chcą lepszych, oszczędniejszych źródeł światła. Dzięki organicznym diodom to życzenie powinno się spełnić.

➤ JERZY KARPIUK

NIE ZAWSZE zdajemy sobie sprawę, że do powstania teorii kwantów doprowadziła w dużej mierze potrzeba opracowania wzorcowego źródła światła, wynikająca z konkurencji między powszechnym na przełomie XIX i XX wieku oświetleniem gazowym a zyskującym na popularności oświetleniem elektrycznym. Dzięki mechanice kwantowej dowiedzieliśmy się, że emisja promieniowania jest wynikiem przechodzenia atomów lub cząsteczek z wyższego stanu energetycznego do niższego. Nowa fizyka umożliwiła stworzenie źródeł światła o zupełnie innym niż dotychczas mechanizmie pobudzenia atomów lub cząsteczek. W żarówce bowiem ten mechanizm jest identyczny jak w źródłach wykorzystujących spalanie. W obu przypadkach światło emitują atomy lub cząsteczki pobudzone do świecenia wskutek zderzeń będących konsekwencją ruchów cieplnych w wysokiej temperaturze; inny jest tylko mechanizm wytwarzania ciepła.

Zastosowana w lampach wyładowczych (np. świetlówkach) „zimna” metoda obsadzania stanów wzbudzonych – przez zderzenia elektronów z atomami par rtęci – nie tylko pozwoliła obniżyć temperaturę źródeł światła i uzyskać większą sprawność (w żarówkach wynoszącą zaledwie kilka procent), ale przede wszystkim umożliwiła stopniowe odejście od termicznych metod generowania światła. Z kolei wykorzystanie odkrytego w 1907 roku przez H. J. Rounda zjawiska elektroluminescencji i zastosowanie rekombinacji nośników ładunku w ciałach stałych (początkowo półprzewodnikach) do obsadzania stanów wzbudzonych emitera doprowadziło do skonstruowania niskonapięciowych i wysokosprawnych diod elektroluminescencyjnych (LED). Nie nadawały się one jednak do oświetlenia: były monochromatyczne, nie mogły więc generować białego światła. Gdy te udało się już uzyskać, okazało się, że diody zużywają aż o 90% energii mniej od żarówek i tylko jedną czwartą tego, co świetlówki (np. lampa w postaci klastra diodowego o mocy 1,2 W świeci równie jasno jak 20-watowa żarówka).



Jeszcze kilka lat temu wydawało się więc, że białe półprzewodnikowe LED-y to prawdziwa żyła złota. Jediną przeszkodą w ich upowszechnianiu był wysoki koszt produkcji, który powinien jednak szybko maleć wraz ze wzrostem sprzedaży. Okazało się tymczasem, że nadchodzi nowa technologia, dużo bardziej obiecująca.

Organiczne światło

Przez ostatnie 50 lat przyzwyczailiśmy się kojarzyć elektronikę z materiałami nieorganicznymi, przede wszystkim z krzemem, który użył nawet nazwy amerykańskiemu zagłębiu elektroniczno-informatycznemu, Dolinie Krzemowej. Jednak od dłuższego czasu z powodu ograniczeń technologicznych związanych z materiałami nieorganicznymi (m.in. problemami z dalszą miniaturyzacją) specjaliści kierują swoją uwagę w stronę przebogatej krainy materiałów organicznych. W odróżnieniu od elektroniki tradycyjnej, w której ze względu na kolektywny charakter zjawisk elementy aktywne nie mogą mieć rozmiarów atomowych, w elektronice organicznej można operować nawet na pojedynczych cząsteczkach. Z pomocą przychodzi tu chemia organiczna, realizująca zamówienia na materiały funkcjonalne – złożone z cząsteczek zaprojektowanych i przeznaczonych do wykonywania określonych funkcji. W rezultacie można wykonywać nie tylko nowego rodzaju układy logiczne i pamięci, lecz także – dzięki organicznym diodom luminescencyjnym (OLED – Organic Light Emitting Diodes) – nowatorskie źródła światła.

Substancje organiczne od dawna przyciągały uwagę producentów urządzeń oświetleniowych z powodu doskonałych właściwości luminescencyjnych i dużej wydajności promieniowania emitowanego w widzialnym obszarze widma. Odkryte w 1967 roku lasery barwnikowe, których ośrodkiem czynnym są barwniki organiczne, nie tylko wytwarzają silne impulsy i ciągłe wiązki światła, ale umożliwiają również strojenie w szerokich zakresach długości fali emitowanego promieniowania. Co prawda lasery te jedynie

Przewiduje się, że w ciągu 10–20 lat nieorganiczne diody LED staną się dominującym źródłem światła. Czy jednak wytrzymają konkurencję z diodami OLED? Na zdjęciu: źródło światła LED XLamp 7090 firmy Cree.

ŚWIETLANE PERSPEKTYWY

W ubiegłej dekadzie, dzięki inicjatywom technologicznym w Europie, USA i Azji, opracowano podstawy wytwarzania OLED-ów do celów oświetleniowych. W ramach zintegrowanego projektu OLLA, realizowanego w latach 2004–2008 przez konsorcjum czołowych europejskich firm oświetleniowych (m.in. Philips, Osram, Siemens i Novaled) i instytutów badawczych (w którego skład, wśród 24 partnerów, wchodził Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie), opracowano białe OLED-y o skuteczności świetlnej ponad 50 lm/W, jasności 1000 cd/m² i trwałości eksploatacyjnej znacznie przekraczającej 10 tys. godzin. Kontynuacją tamtego projektu jest OLED100, który zakłada opracowanie do końca 2011 roku wysokosprawnych (100 lm/W), trwałych (100 tys. godzin), wielkopowierzchniowych (100 × 100 cm²) i ekonomicznych (100 euro/m²) białych OLED-ów. Prace badawczo-rozwojowe w projekcie skupiają się na urządzeniach wykorzystujących emisję układów małowielkościowych na sztywnych (szklanych) podłożach.

➤ przetwarzają promieniowanie krótkofalowe (absorbowane przez cząsteczki barwników) na bardziej długofalowe (emitowane), są jednak przykładem, jak znakomitym i stabilnym źródłem światła mogą być cząsteczki organiczne. Nic dziwnego, że molekuły tych próbowano użyć także w charakterze bardziej konwencjonalnych źródeł światła, wykorzystując elektroluminescencję – proces, w którym materia jest pobudzana do świecenia przez prąd lub pole elektryczne.

Wynalazek sprzed półwiecza

Elektroluminescencję substancji organicznych zaobserwował w roku 1953 zespół A. Bernanose'a z uniwersytetu w Nicei. Pojawiała się ona po przyłożeniu wysokiego, zmiennego napięcia do cienkich, krystalicznych warstw oranżu akrydynowego i kwinastryny. Dziesięć lat później

opracowano diodę OLED, w której cienkie (10–20 μm) kryształy antracenu świeciły po przyłożeniu do ich powierzchni napięcia stałego 400 V. Patent na organiczne urządzenie elektroluminescencyjne zasilane napięciem zmiennym przyznano w roku 1965 dwóm badaczom z firmy The Dow Chemical Company. Dwa lata później zaobserwowano elektroluminescencję z polimeru organicznego.

Pierwsze OLED-y miały niską wydajność konwersji energii elektrycznej na światło, ponieważ wstrzykiwanie ładunków

do kryształów organicznych wymagało stosunkowo wysokich napięć. Trzeba pamiętać, że zarówno kryształy, jak i amorficzne substancje organiczne nie mają swobodnych ładunków elektrycznych. Aby mogły przewodzić prąd elektryczny i (elektro)luminescować, trzeba do nich wstrzykiwać elektrony lub odprowadzać je na zewnątrz, wytwarzając dziury (ładunki dodatnie). Ważnym osiągnięciem było uzyskanie w 1977 roku w kryształach antracenu silnej elektroluminescencji o zewnętrznej wydajności kwantowej na poziomie 4–6% (przez zewnętrzną wydajność kwantową rozumie się liczbę fotonów emitowanych z powierzchni urządzenia w przeliczeniu na liczbę wstrzykniętych elektronów lub dziur).

Badania w latach 70. i 80. XX wieku przesunęły uwagę naukowców z kryształów na cienkie warstwy organiczne, które mogą lepiej przewodzić prąd, i pozwoliły skoncentrować się na dwóch zagadnieniach o kluczowym znaczeniu: wstrzykiwaniu nośników ładunku

do warstwy organicznej i wytwarzaniu jednorodnych, cienkich warstw. Wtedy też do budowy OLED-ów zaproponowano organiczne struktury wielowarstwowe, co umożliwiło znaczne zmniejszenie napięcia zasilania.

Przełomowe znaczenie miały opublikowane w 1987 roku przez C. Tanga i S. VanSlyke'a z firmy Eastman Kodak wyniki prac nad dwuwarstwową diodą organiczną, której konstrukcja stanowi wzorzec dla obecnie produkowanych diod OLED. Na płytce szklanej, pokrytej pełnią funkcję anody warstwą przewodzącą (i przezroczystego!) tlenku cynowo-indowego (ITO – Indium-Tin-Oxide) naniesiono warstwę (około 75 nm) diaminy aromatycznej. Zadaniem diaminy było transportowanie dziur do umieszczonej na niej warstwy materiału luminescującego (około 60 nm). Materiałem tym był fluorydujący związek metaloorganiczny (kompleks glinu z hydroksychinoliną, tris-(8-hydroksychinolino)glin – w skrócie Alq₃), będący jednocześnie medium przenoszącym elektrony. Do warstwy Alq₃ przylegała elektroda ze stopu magnezu i srebra (MgAg). Dioda Tanga i VanSlyke'a emitowała zielone promieniowanie już przy napięciu 2,5 V, przetwarzała elektrony na światło z wydajnością blisko 1% (skuteczność świetlna 1,5 lm/W) i mogła pracować około 100 godzin. Jej luminancja (jaskrawość) przekraczała 1000 cd/m², była więc większa niż typowego ekranu telewizora (500 cd/m²).

Z powodu problemów z długookresową stabilnością warstw organicznych naukowcy zainteresowali się tzw. skoniugowanymi polimerami organicznymi. Zapewniają one transport ładunków elektrycznych i mają dużą wydajność kwantową luminescencji. W roku 1990 grupa kierowana przez R. Frienda z Uniwersytetu w Cambridge opracowała polimerową diodę luminescencyjną (PLED lub P-OLED – Polymer Organic Light Emitting Diode), w której światło było

emitowane z warstwy półprzewodzącego poli(p-fenyleno-winyleny) – PPV. Z polimeru tego można wykonać jednorodne cienkie warstwy o wysokiej jakości strukturalnej, które po przyłożeniu napięcia rzędu 15 V emitują intensywne, żółtozielone światło. Wydajność pierwszej diody z PPV nie była wprawdzie imponująca (0,05%), ale badacze brytyjscy wskazali, jak ją poprawić. Ich sugestie okazały się trafne i dziś wiele firm produkuje PLED-y na podstawie opatentowanej przez nich technologii.

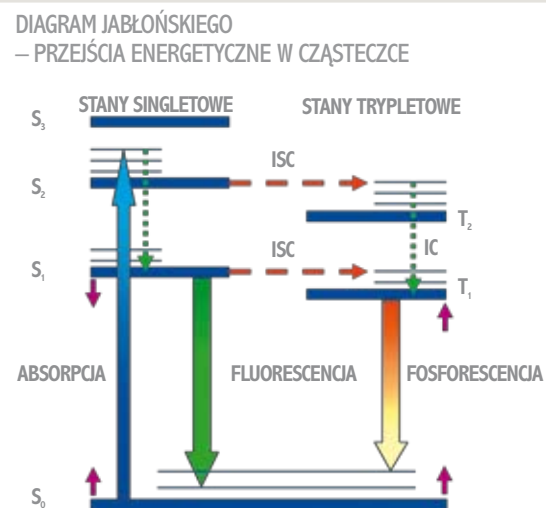
Prace naukowców z Kodaka i Cambridge zapoczątkowały dwa kierunki rozwoju OLED-ów: w jednym emitery są małe cząsteczki organiczne (np. Alq₃), w drugim wykorzystuje się elektroluminescencję z łańcuchów polimerowych. Produkcja OLED-ów małowielkościowych wymaga nanoszenia poszczególnych warstw w próżni, co podnosi koszty. Diody te wytwarza się zazwyczaj na podłożu szklanym, nie są więc one elastyczne. Technologia produkcji diod polimerowych (opracowana przez założoną przez naukowców brytyjskich firmę Cambridge Display Technologies – CDT) nie wymaga próżni, a warstwy materiałów organicznych nanosi się w niej z roztworów na podłożę przez tzw. nakładanie obrotowe (spin coating) i metodami druku atramentowego. Ostatnio opracowano także OLED-y hybrydowe, w których warstwa emisyjna składa się z nieprzewodzących polimerów dotowanych cząsteczkami pełniącymi funkcję emitery i nośników ładunku. ➤

Przezroczyste diody OLED otwierają kuszące perspektywy. Być może w przyszłości szyby w naszych oknach będą wieczorami i nocami... świecić.



ORGANICZNY FOTON

Zanim cząsteczka organiczna wyemituje foton, musi najpierw zostać wzbudzona. Najprostszym sposobem wzbudzenia jest dostarczenie jej kwantu promieniowania o energii odpowiadającej różnicy między poziomami energetycznymi stanu podstawowego S₀ i pierwszego stanu wzbudzonego S₁ (lub któregoś z wyższych stanów wzbudzonych). W przejściu absorpcyjnym S₀–S₁ jeden z dwóch elektronów najwyższego obsadzonego w cząsteczce orbitalu molekularnego (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) jest przenoszony na najniższy orbital nieobsadzony (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Dwa elektrony na orbitalu HOMO muszą mieć przeciwne – antyrównoległe – skierowane momenty pędu, czyli spiny (fakt ten opisuje tzw. zakaz Pauliego). Sumaryczna liczba spinowa wynosi więc 0 i dlatego stan podstawowy większości cząsteczek jest określany jako tzw. stan singletowy, czyli singlet. Ponieważ przejście absorpcyjne zachowuje spin, w stanie wzbudzonym S₁ oba elektrony także mają spiny antyrównoległe.



Oznaczenia symboli: S₀ – stan podstawowy; S₁–S_n – stany wzbudzone singletowe; T₁–T_n – stany wzbudzone trypletowe; IC – przejście bezpromienne; ISC – przejście międzysystemowe. Fioletowe strzałki pokazują orientację spinów elektronów. Szczegółowy opis diagramu w tekście.

Procesy zachodzące po wzbudzeniu ilustruje tzw. diagram Jabłońskiego. Grubsze linie poziome symbolizują stany wzbudzone elektronowo, cienkie linie – stany wzbudzone oscylacyjnie. Linie przerywane oznaczają przejścia bezpromienne w procesie zwanym konwersją wewnętrzną, gdy energia wzbudzenia zamienia się w energię ruchów oscylacyjnych jąder. Cząsteczka szybko (w czasie od 10⁻¹⁴ do 10⁻¹¹ s) osiąga najniższy poziom oscylacyjny stanu wzbudzonego S₁. Typowa cząsteczka organiczna przebywa w tym stanie kilka nanosekund (10⁻⁹ s) i może przejść do stanu podstawowego, emitując foton lub dezaktywując się bezpromiennie. Emisję fotonu ze stanu S₁ nazywamy fluorescencją.

Gdy cząsteczka przebywa w stanie S₁, może dojść do zmiany wzajemnej orientacji spinów obu elektronów – z antyrównoległej na równoległą. Następuje wówczas tzw. przejście międzysystemowe (ISC – InterSystem Crossing) do stanu trypletowego (trypletu, T₁), w którym sumaryczna liczba spinowa wynosi 1. W typowej cząsteczce organicznej stan trypletowy jest pułapką dla wzbudzenia: ze względu na małe prawdopodobieństwo przejścia do stanu podstawowego, jego czas życia jest długi (od ms do s). Emisję

fotonu ze stanu trypletowego nazywamy fosforescencją. W większości molekuł organicznych obserwuje się ją dopiero po wyeliminowaniu możliwości dezaktywacji bezpromiennej ze stanu T₁, np. w niskich temperaturach (rzędu –200°C). Intensywna fosforescencja w temperaturze pokojowej jest możliwa dopiero wówczas, gdy w cząsteczce znajduje się jon ciężkiego metalu, np. w kompleksach metali; występuje wtedy silne sprzężenie stanów singletowych i trypletowych.



W porównaniu z klasycznymi źródłami światła, panele z diod OLED mogą mieć duże rozmiary. Na zdjęciu: prototyp opracowany przez firmę GE ma formę kwadratu o boku 60 cm.

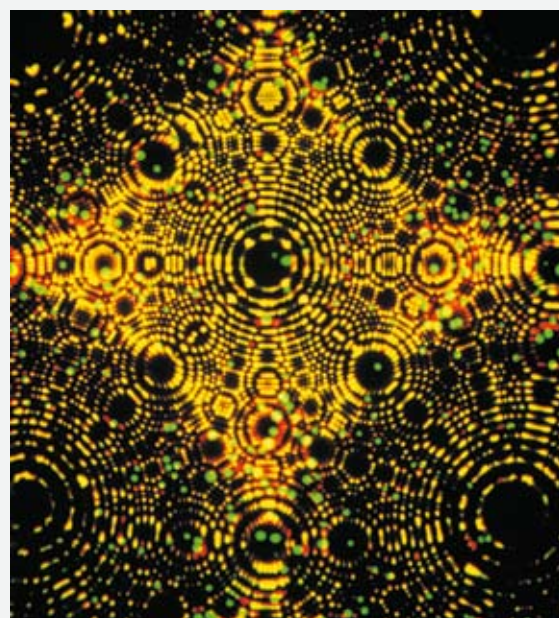
▶ 100% sprawności

Edison w poszukiwaniu najlepszego włókna do żarówki przebadał ponad 1600 materiałów. W przypadku OLED-ów naukowcy poszukują substancji, dzięki którym diody stałyby się wydajniejsze i bardziej wszechstronne. Okazuje się bowiem, że jeśli z cząsteczek warstwy emisyjnej uzyskuje się tylko fluorescencję (ramka na stronach 54–55), to – bez uwzględniania późniejszych procesów – maksymalna teoretyczna wewnętrzna wydajność kwantowa diody z tzw. emiterem singletowym wynosi zaledwie 25%. Jest to ograniczenie wynikające z praw fizyki.

Dalsze zwiększanie wydajności OLED-ów było możliwe tylko pod warunkiem przekształcenia energii pozostałych stanów wzbudzonych (tzw. trypletowych) na użyteczne kwanty światła. Udało się to w 1998 roku badaczom z Princeton University i University of Southern California, kierowanym przez S. Forresta i M. Thompsona. Wykorzystali oni zjawisko przeniesienia energii wzbudzenia między cząsteczkami i zastosowali fosforyzujące kompleksy ciężkich metali (pierwotnie pochodnej porfiry z platyną), które przejmowały energię ekscytowanych trypletowych (wzbudzeń przemieszczających się z cząsteczki na cząsteczkę) i zamieniały ją na światło.

IRYD – PIERWIASTEK PERSPEKTYWICZNY

Rozwój OLED-ów zmieni rynek surowców potrzebnych do ich produkcji. Z substancjami organicznymi nie powinno być kłopotów, gorzej będzie z komponentami nieorganicznymi. Powłoki z tlenku cynowo-indowego są powszechnie stosowane jako anody przewodzące w diodach OLED i wyświetlaczach ciekłokrystalicznych. Rosnące zapotrzebowanie na płaskie wyświetlacze (zarówno OLED, jak i LCD) spowodowało gwałtowny wzrost cen indu z 70 dolarów za kilogram pod koniec 2002 roku do ponad 700 obecnie. Nietrudno zgadnąć, że rozwój oświetleniowych OLED-ów spowoduje duży wzrost zużycia tego rzadkiego metalu i dlatego już dziś trwają prace nad polimerowymi substytutami ITO. Trudniej będzie zastąpić iryd, używany w charakterze emitera trypletowego. Rzut oka na rynki metali wskazuje, że nie są one jeszcze świadome nadchodzącego wzrostu zapotrzebowania na ten bardzo rzadki metal. Roczna światowa produkcja irydu wynosi obecnie kilka ton (wydobycie złota – ponad 1000 ton), a cena sięga 850 dolarów za uncję. Mimo że czterokrotnie rzadziej, metal ten jest tańszy o 40% od złota. Zapotrzebowanie przemysłu spowodowało wzrost ceny tego metalu o ponad 100% od grudnia 2009 roku. Zużycie irydu w przemyśle wzrosło z 81 tys. uncji w 2009 roku do 204 tys. uncji w 2010. Lwią część tego przyrostu przypada na technologie OLED-owe.



Fot. GE-SPLE/Est News Byc, Mągorzab Świerczak

W takich fosforescencyjnych diodach organicznych (PHOLED – Phosphorescent Organic Light Emitting Diode) stało się możliwe wykorzystanie wszystkich ekscytonów powstających w rekombinacji ładunków. Tym samym osiągnięto 100-procentową wewnętrzną wydajność kwantową! Odkrycie to przesunęło granicę skuteczności świetlnej OLED-ów z 20 lm/W, czyli takiej, jaką mają najwydajniejsze żarówki, do 80 lm/W, czyli poziomu typowego dla świetlówek, i sprawiło, że diody organiczne stały się poważnymi kandydatkami na źródła światła do celów oświetleniowych. Jednocześnie gwałtownie wzrosło zainteresowanie emiterami trypletowymi. W rezultacie na przełomie wieków w laboratoriach zabłysły kompleksy irydu.

Okazało się, że dzięki temu rzadkiemu metalowi daje się uzyskać efektywne, wielowarstwowe OLED-y, emitujące z poszczególnych warstw światło niebieskie, zielone i czerwone, które po odpowiednim wymieszaniu pozwalają otrzymać światło białe. Dziś liczba kompleksów irydu opatentowanych z uwagi na zastosowanie jako emitery w OLED-ach idzie już w setki, a diodowe źródła światła białego (WOLED – White Light Organic Light Emitting Diode) biją rekordy skuteczności świetlnej.

Druga połowa ubiegłej dekady przyniosła znaczący postęp tej technologii. W 2006 roku firma Konica Minolta zademonstrowała emitującą białe światło diodę o skuteczności świetlnej 64 lm/W (co odpowiada świetłówece), luminancji 1000 cd/m² i oczekiwanej trwałości eksploatacyjnej 10 tys. godzin. W maju 2009 roku, kierowana przez K. Leo grupą naukowców z Instytutu Fotofizyki Stosowanej Politechniki Drezdeńskiej przedstawiła znacznie efektywniejszy WOLED (90 lm/W), wskazując, że w połączeniu z efektywnym wyprowadzeniem światła z wnętrza urządzenia można będzie uzyskać ponad 120 lm/W. Pozwoli to zbliżyć się białym OLED-om do pułapu osiągniętego przez diody nieorganiczne (208 lm/W, w 2010 roku, amerykańska firma CREE), a także przekroczyć magiczną barierę 100 lm/W, pozwalającą – przy ograniczeniu kosztów wytwarzania do poniżej centa za lumen – myśleć o podjęciu masowej produkcji. Nie znaczy to jednak, że Jan Kowalski dzięki OLED-om szybko obniży rachunki za energię. Cudu na razie nie będzie – wspomniane liczby są parametrami urządzeń laboratoryjnych i prototypowych, pierwsze produkty rynkowe cechują znacznie niższe wartości.

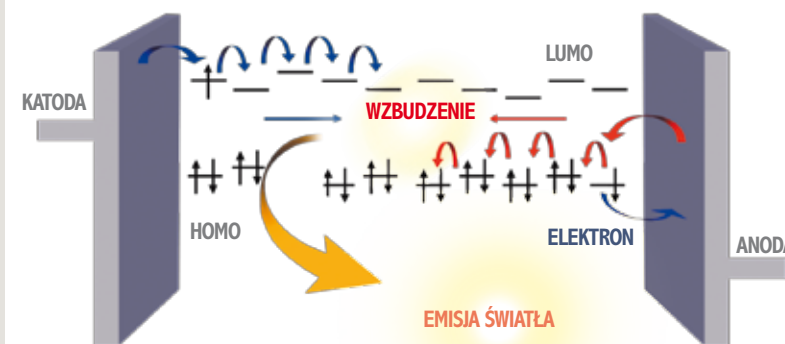
Wprowadzone na rynek w 2009 roku panele Lumiblade firmy Philips mają skuteczność świetlną (15 lm/W) na poziomie 100-watowej żarówki (14 lm/W), chociaż ich światłość (1000 cd) i trwałość (10 tys. godz.) są nieporównywalne (120 cd i 750–1000 godzin w przypadku żarówki). Wolniejszy, niż się spodziewano, postęp prac badawczo-rozwojowych nad OLED-ami w ciągu ostatnich lat wynikał przede wszystkim z kłopotów z opracowaniem stabilnych emiterów niebieskich na bazie kompleksów metaloorganicznych. Spowolnienie rozwoju OLED-ów nie tylko stonowało optymizm, co do rozwoju tej technologii z pierwszej połowy ubiegłego dziesięciolecia, ale także skorygowało zbyt optymistyczne prognozy rozwoju rynku z lat 2005–2008. Bardzo poważnym wyzwaniem jest też budowa niezwykle

CO DZIEJE SIĘ WEWNĄTRZ DIODY OLED?

Po przyłożeniu napięcia następuje wstrzyknięcie ładunków z elektrod (wykonanych z metalu o niskiej pracy wyjścia elektronu, np. magnezu) do warstw organicznych. Materiały organiczne zwykle zachowują się jak izolatory, jednak w OLED-ach gęstość prądu jest duża – nawet 1 A/cm². Wynika to z grubości warstw: napięcie 10 V w warstwie o grubości 100 nm generuje silne pole elektryczne (~10⁸ V/m). Ponadto pole wewnątrz warstwy organicznej jest spotęgowane przez niewielką

MECHANIZM EMISJI ŚWIATŁA W DIODACH OLED

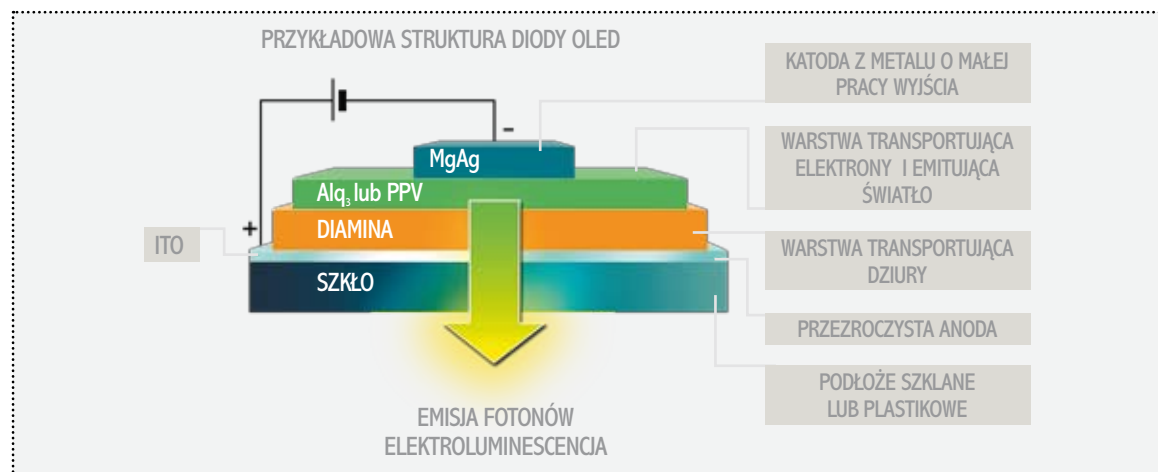
Elektrony przemieszczają się w kierunku anody, dziury w kierunku katody. Wewnątrz warstwy następuje ich rekombinacja i powstaje wzbudzenie. Może się ono przemieszczać z cząsteczką. Emisja fotonów w diodach OLED następuje właśnie dzięki takim przemieszczającym się wzbudzeniom, które w pewnym momencie prowadzą do emisji fotonów.



ruchliwość nośników ładunku, które rozpraszają się wolno, utrzymując ładunek przestrzenny przy granicach warstw.

Przez warstwę substancji organicznej płynie więc prąd. Transport ładunku polega tu na przekazywaniu elektronów między sąsiadującymi cząsteczkami. Elektrony są transportowane od katody przez orbitale LUMO, a dziury – od anody przez orbitale HOMO cząsteczek. Cząsteczkę z dodatkowym elektronem na orbitalu LUMO nazywamy anionorodnikiem, a cząsteczkę, której brakuje elektronu na orbitalu HOMO, kationorodnikiem. Anionorodnik i kationorodnik rekombinują, generując wzbudzenie. Ze względu na tzw. statystykę spinową na każde cztery akty rekombinacji ładunków powstaje średnio tylko jeden wzbudzony stan singletowy i trzy tryplety. (Na tym polega zasadnicza różnica między generowaniem stanów wzbudzonych przez rekombinację ładunków i przez absorpcję fotonu, kiedy to każdy zaabsorbowany foton prowadzi do obsadzenia singletu.)

Światło OLED-ów zazwyczaj nie pochodzi ze stanów wzbudzonych powstających bezpośrednio w rekombinacji, bowiem w ciałach stałych wzbudzenia mają charakter zdelokalizowany (zwłaszcza w polimerach) i mogą swobodnie przemieszczać się z cząsteczki pierwotnie wzbudzonej na inną, a potem na następną itd. Wędrujące wzbudzenie nazywamy ekscytonem; w zależności od jego typu mówimy o ekscytonach singletowych i trypletowych. Diody OLED świecą dzięki promienistej dezaktywacji ekscytonów w innym przestrzennie miejscu warstwy. W celu zwiększenia wydajności diody, do warstwy emisyjnej wprowadza się cząsteczki silnie świecących barwników, które przejmują energię ekscytonów i emitują własne światło.



► kosztownych obiektów do produkcji OLED-ów, m.in. linii do nanoszenia cienkich warstw molekularnych w wysokiej próżni, co niewątpliwie wpływa na decyzje przemysłu, chcącego wykorzystać niedawne w końcu inwestycje w produkcję świetlówek kompaktowych i białych diod nieorganicznych, które w masowych ilościach już trafiły na półki naszych sklepów. Dojrzałość technologii i sukcesy rynkowe białych LED-ów skłaniają ekspertów do prognoz, że w ciągu 10–20 lat to właśnie nieorganiczne LED-y staną się dominującą formą oświetlenia naszych domów i miejsc pracy.

Czy zatem mamy powody, aby sądzić, że rozwój OLED-ów jest zagrożony? Wręcz przeciwnie. Prace w tej dziedzinie są prowadzone bardzo intensywnie w kilku nurtach. Przede wszystkim, OLED-y dzielą się na wykonywane na podłożach sztywnych, z czym wiąże się skomplikowane i kosztowne naporowywanie cienkich warstw na szkło, i na podłożach giętkich, polimerowych, na które poszczególne warstwy diody nanosi się tanią techniką analogiczną do stosowanej w drukarkach atramentowych. Wiele grup badawczych na świecie poszukuje nowych substancji emitujących – zarówno polimerów, jak i małych cząsteczek organicznych. Ogromna większość dotychczas zaproponowanych OLED-ów oświetleniowych wykorzystuje mieszanie barw (RGB) z różnych warstw emisyjnych, ale odkrycie i zastosowanie w OLED-ach nowych cząsteczek emitujących białe światło wydaje się kwestią niedługiego czasu. W poszukiwaniach takich cząsteczek aktywnie uczestniczą naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie i Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a efektem ich prac było odkrycie w 2010 roku klasy białych fluoroformów o widmie emisji obejmującym cały

zakres widzialny. Możliwość dostrajania parametrów spektralnych takiego widma jest jednym z wielu aspektów przewagi układów organicznych nad nieorganicznymi.

Można zatem być pewnym, że bogactwo struktur i możliwości elektroniki organicznej zapewnią OLED-om trwałe miejsce w naszym otoczeniu. OLED-owe ekrany wyświetlaczy, monitorów i telewizorów odznaczają się bezkonkurencyjnymi parametrami obrazu w porównaniu z urządzeniami ciekłokrystalicznymi, dzięki czemu w przyszłości OLED-y zastąpią prawdopodobnie technikę LCD. OLED-y oświetleniowe będą nie tylko energooszczędnymi źródłami światła, ale dzięki dowolności kształtu i możliwości wykonywania z nich świecących płaszczyzn o dużej powierzchni otworzą zupełnie nowe perspektywy przed projektantami oświetlenia. Giętkość i niewrażliwość OLED-ów na naprężenia mechaniczne (w przypadku użycia podłoży polimerowych), a także ogromne możliwości doboru barwy emitowanego promieniowania zmienią nasze wyobrażenia o technice oświetleniowej. Być może już niedługo z naszych pokoi znikną żyrandole i lampy. Nie będą potrzebne, gdyż świecić będzie po prostu cały sufit, ściana, a nawet – przezroczyste w ciągu dnia – okno.

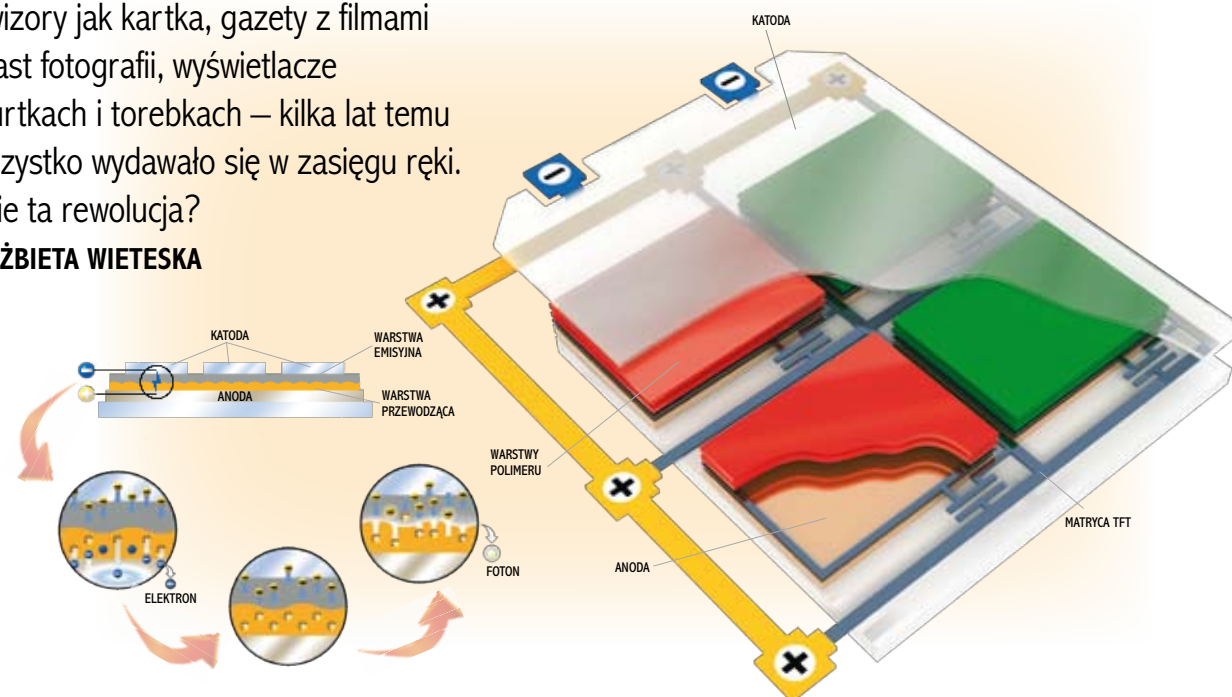
► DR HAB. INŻ. JERZY KARPIUK, asystent w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie

Fot. Fraunhofer IPA/Ag. KNO

CIENKIE, GIĘTKIE RGB

Telewizory jak kartka, gazety z filmami zamiast fotografii, wyświetlacze na kurtkach i torebkach – kilka lat temu to wszystko wydawało się w zasięgu ręki. I gdzie ta rewolucja?

► ELŻBIETA WIETESKA



ABY z OLED-ów powstał ekran telewizora, wyświetlacz telefonu czy smartfon, świecące elementy trzeba zorganizować w piksele, a żeby uzyskać pełną paletę kolorów, każdy piksel musi zawierać element świecący na czerwono, zielono i niebiesko (RGB). Ponieważ OLED-y charakteryzuje duża przezroczystość, elementy te mogą występować jeden na drugim, niekoniecznie obok siebie jak w innych rodzajach ekranów. Pikselami musi dać się sterować. W tym celu stosuje się dwa rodzaje matryc – pasywną, w której sterowanie odbywa się przez aktywację wierszy i kolumn (świeci się piksel na ich skrzyżowaniu), oraz aktywną (rysunek na górze), w której steruje się każdym pikselem z osobna za pomocą tranzystorów cienkowarstwowych TFT. Matryce pasywne są tańsze w produkcji, ale działają stosunkowo wolno i nadają się do małych ekranów – telefonów komórkowych, odtwarzaczy MP3, aparatów fotograficznych – choć w modelach bardziej luksusowych nawet małe ekrany mają aktywne matryce, pozwalające na szybsze odświeżanie obrazu.

Niewielkie wyświetlacze OLED-owe, również dotykowe, można dziś spotkać w wielu urządzeniach. Znacznie gorzej przedstawia się sprawa z telewizorami. Pierwszą zaprezentowała w 2004 roku firma Sony. Nazywa się XEL-1, ma ekran o przekątnej 11 cali. W Japonii został wprowadzony do sprzedaży w roku 2007 (i już go wycofano wobec braku zainteresowania; w Polsce kosztuje około 5 tys. zł). O tego czasu pojawiały się kolejne, prototypowe modele: np. supercienki telewizor o przekątnej 40 cali Samsunga

(lidera technologii OLED) czy przedstawiony w zeszłym roku przez Sony telewizor 3D. Na rynek to się jednak nie przekłada. Dlaczego?

Mimo że OLED-owe wyświetlacze można drukować podobnie jak gazety (co pokazała firma General Electric), produkcja dużych ekranów jest nadal bardzo droga, tym kosztowniejsza, że na razie nie masowa. Dodatkowo inżynierowie zmagają się jeszcze z wieloma problemami technicznymi. Najpoważniejszym jest słaba wydajność i niewielka żywotność niebieskich OLED-ów, co np. wymaga ciągłej regulacji balansu bieli ekranu telewizora. Ponadto w ekranach OLED-owych występuje efekt „wypalania” (podobnie jak w plazmach), czego z kolei skutkiem jest utrwalanie się często wyświetlanych obrazów (np. logo stacji). OLED-y są oprócz tego nieodporne na wilgoć (ekrany muszą być hermetyczne) i na światło UV (trzeba stosować filtry). Ich niewątpliwą zaletą jest natomiast możliwość druku na plastikowym, giętkim podłożu, szybkość reakcji (dwa rzędy wielkości lepsza niż w przypadku LCD), opcja oglądania obrazu pod dowolnym kątem bez utraty jakości i, ponieważ nie wymagają podświetlenia, bo same są źródłem światła, uzyskanie doskonałej czerni (pięta achillesowa ekranów LCD).

Czy więc telewizory OLED-owe zawiązują wkrótce rynek? Dziś nie jest to już takie pewne. Zanim uda się usunąć ich mankamenty i potanic produkcję, może już rozwinąć się zupełnie nowa, dziś jeszcze nieznaną technologią.

► ELŻBIETA WIETESKA, redaktor „Wiedzy i Życia”