

# Al 纳米颗粒高频局域等离激元效应对 BCzVBi 深蓝光有机发光器件发光效率的影响

王银霞 白小川 张勇 李国庆<sup>†</sup>

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2023 年 5 月 25 日收到; 2023 年 10 月 21 日收到修改稿)

蓝紫光有机电致发光器件难以提升发光效率. 本文以 BCzVBi 作为深蓝荧光材料, 把 Al 纳米颗粒引入 ITO/PEDOT:PSS/TAPC/BCzVBi:BCPO/TmPyPb/Liq/Al 有机发光器件的 TmPyPb 电子传输层, 尝试用 Al 纳米颗粒的高频局域等离激元效应来改善此问题. 在室温真空蒸镀 Al 膜, 厚度为 1 nm 时, 形成尺寸在 10 nm 量级的分散纳米颗粒. 将这种颗粒膜插入 TmPyPb 层内距离 BCzVBi:BCPO 发光层  $x = 4, 8, 12$  nm 处, 与没有 Al 层的对比器件相比, 器件的电流密度和发光亮度都会因载流子迁移率变差而下降. 但在  $x = 8$  nm, 两者都显著回升. 其机理可能在于,  $x < 8$  nm, 会产生过强的荧光淬灭, 而  $x > 8$  nm, 到达 Al 颗粒的荧光衰减过多, 又难以产生足够强的局域等离激元体振荡. 在  $x = 8$  nm, 达到最大亮度的电压 (9 V) 没有变化, 最大亮度从 4200 Cd/m<sup>2</sup> 降到 3500 Cd/m<sup>2</sup>, 但电流密度也从 335.19 mA/cm<sup>2</sup> 减小到 145.71 mA/cm<sup>2</sup>, 使得电流效率反而从 0.88 Cd/A 提高到 2.36 Cd/A, 从而把外量子效率提升了 170%, 效率滚降比则从 78% 降到 30.5%, 压减 61%. 在电流密度高达 270 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电流效率和外量子效率也能提升 66.5%. 这些结果表明, Al 纳米颗粒高频局域表面等离激元确实能够有效增强深蓝光有机发光二极管的发光性能.

**关键词:** 深蓝荧光有机发光器件, 局域等离激元效应, Al 纳米颗粒, 发光效率

**PACS:** 52.25.Tx, 33.50.-j, 42.70.Jk, 78.66.Bz

**DOI:** 10.7498/aps.73.20230858

## 1 引言

有机电致发光器件 (organic light-emitting devices, OLEDs) 具有亮度高、响应快、功耗低、色彩柔和、具有柔性、成本低等诸多优点, 在平板显示以及固态照明等领域有很大应用前景<sup>[1-6]</sup>. 然而, 在发光效率和稳定性方面, 蓝光器件的总体性能不如红绿光器件. 光子能量越大 (即波长越短), 问题越突出<sup>[7-9]</sup>. 构建蓝光器件需着重关注高电流密度下的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE), EQE 是指器件发射光子数占注入载流子数的百分比.

近年, 有研究利用金属纳米颗粒 (nano parti-

cles, NPs) 产生的局域表面等离激元 (localized surface plasmon polariton, LSPP) 来提高 OLED 的 EQE<sup>[10-16]</sup>. LSPP 效应是指在交变光场的作用下, 金属或合金内自由电子气团产生相对于离子实的往复位移而激发振荡, 这种振荡又反过来影响器件发光的现象<sup>[11]</sup>.

关于 LSPP 对 OLEDs 发光性能影响的研究, 大多集中于 Au, Ag 等能在可见光波段产生强烈等离激元效应的贵金属 NPs. 例如, 将 Ag 纳米团簇靠近 Al 阴极, 能把电流效率提升 15%, 认为 Ag 纳米团簇产生 LSPP, 再与 Al 阴极的表面极化发生耦合, 使得电场强度变大, 从而增强了电子注入效率<sup>[12]</sup>. 也有将器件发光性能提升的机理归因于等离激元体振荡衰减效应, 即 Ag-NPs 的 LSPP 与外界

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: gqli@swu.edu.cn

耦合,产生局域表面等离子体共振 (local surface plasmon resonance, LSPR), 发光物质从等离子体振荡中提取出多达 16% 的能量用于发光<sup>[13]</sup>. 将粒径 20 nm 的 Au-NPs 掺杂在聚 (3, 4 乙烯二氧噻吩):聚 (苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS) 空穴传输层 (hole transporting layer, HTL) 中, 能把以钙钛矿薄膜为发光层的荧光强度提升了 2.7 倍, 也认为是 Au-NPs 的远场 LSPP 与吸收/发射区域 (钙钛矿薄膜) 发生有效耦合所致<sup>[14]</sup>. 远场的意思是指 NPs 位于器件的空穴运送侧, 即对光透明的一边, 且到发光物质的距离大于半个波长, 透光区域内来回反射的光与不断由激子复合产生的发射光叠加, 产生类似于微腔振荡的远场效应. 用此方法做成 475 nm 发光二极管, 同样证实 LSPP 能增强激子的辐射跃迁速率, 从而提高荧光发射强度<sup>[9]</sup>. 在 HTL 中嵌入极薄一层的 Ag-NPs, 得到高效蓝色磷光有机发光二极管, 通过激子与 LSPP 之间发生耦合, 也增强了电致发光性能, 但不够明显<sup>[15]</sup>. 用 Ag 岛纳米结构产生等离激元效应, 在 100 mA/cm<sup>2</sup> 的高电流密度下, 可以将 TADF-OLEDs 的效率滚降比从 49.75% 降低到 35.76%, 而最大电流效率却提高 10.5%<sup>[16]</sup>. TADF (thermally activated delayed fluorescence, 热活化延迟荧光) 指第一单线态  $S_1$  与三线激发态  $T_1$  之间的能级差较小, 使得  $T_1$  激子能够有效地通过热活化反向系间窜越至  $S_1$  态发光, 实现 100% 的激子利用率. 电流效率是指单位电流强度贡献的发光强度. 电流效率越大, 发光性能越好. 器件发光时, 在低电流密度, 电流效率会随着电流密度的增大而上升. 而在高电流密度, 电流效率又会急剧下降, 这一现象称为效率滚降. 效率滚降比由  $(\eta_{\max} - \eta)/\eta_{\max}$  确定, 其中  $\eta_{\max}$  和  $\eta$  分别指最大电流效率和指定电流密度对应的电流效率. 发光效率达到  $\eta_{\max}$  后, 效率滚降比越小,  $\eta$  随电流密度增大的衰减越小, 与电流变化关联的发光稳定性越好.

对于连续金属薄膜, LSPP 的共振频率  $\omega_p = \sqrt{ne^2/(\epsilon_0 m)}$ , 其中  $n$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$  和  $m$  分别为自由电子数密度、电子电量、真空介电常数及电子质量<sup>[17,18]</sup>. 如果形成 NPs, 此频率会下降<sup>[19]</sup>. Au 和 Ag 的  $n$  值分别为  $5.90 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  和  $5.86 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\omega_p$  能匹配到可见光的长波段 (如红绿光)<sup>[20]</sup>. 而 Al 的  $n$  值为  $18.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , 比 Au 和 Ag 的更大, 更高的  $\omega_p$  有望延伸到深蓝到紫外波段. 连续 Al 膜的  $\omega_p$

在远紫外区 (波长 100—200 nm), NPs 的吸收峰则能出现在波长大于 350 nm 的蓝紫光区 (波长 350—500 nm, 甚至更长), 具体取决于颗粒尺寸<sup>[19]</sup>. 因此, 利用 Al-NPs 的 LSPP 效应增强深蓝光 OLED 的发光性能并改善效率滚降, 理论上来说是可行的. 但迄今为止尚未出现相关或类似的实验研究.

然而, 在 HTL 中插入 Al-NPs, Al 颗粒挡在光路上导致光吸收, 会降低出光强度. 此外, Al 相当于深能级杂质 (见图 2), 也影响空穴传输. 而在发光层中插入 Al-NPs, 发光物质与 Al-NPs 发生接触或距离太近, 会增大  $S_1$  态激子的非辐射复合概率, 引起荧光或磷光淬灭, 从而降低发光效率<sup>[21,22]</sup>. 因此, 本实验尝试将 Al-NPs 插入不透光一侧的电子传输层 (electron transporting layer, ETL), 并改变其在 ETL 内的位置 (深度), 分析近场 LSPP 效应对深蓝光 OLEDs 发光效率的影响. 近场的意思是指 NPs 位于器件内的电子运送侧, 即对光不透明的一边, 且到发光物质的距离不到半个波长, 避免产生微腔效应.

## 2 器件的制备与测量

OLEDs 在复合发光层两侧分别迎来从阴极和阳极注入过来的电子和空穴, 两种载流子相遇, 形成激子, 复合后以光子的形式释放能量, 就是辐射复合, 由此实现电致发光. 激子从自旋单重激发态回到基态, 产生荧光; 从自旋多重激发态 (比如三重态) 回到基态, 则产生磷光. 基态为单重态. 除了辐射复合, 还有非辐射复合. 非辐射复合不以光子形式输出能量. 因此, 提高发光效率, 需尽量抑制非辐射复合.

不管是发出荧光还是磷光, 器件通常需用多种材料设计成多层结构, 在阴阳电极间形成势垒或能级阶梯, 方便载流子运动以提升电流密度. 因此, 完整的 OLED 中要在复合发光层两侧分别插入电子 (空穴) 传输层和电子 (空穴) 注入层, 形成 5 层结构, 两种载流子注入层外面才是阴阳电极.

本研究以 4, 4'-双 (9-乙基-3-吡唑乙烯基)-1, 1'-联苯 (BCzVBi) 作为深蓝色荧光材料, 将其掺杂在二 [4-(9'-吡唑基) 苯基] 苯基氧磷 (BCPO) 宽带隙主体材料中, 掺杂质量分数为 7%, 在 BCPO 内均匀分散, 充当发光层, 表示为 BCzVBi:BCPO (为方便阅读, 将功能材料置前, 主体材料置后, 以

突出实际的发光物质是层内的 BCzVBi). 为了对比, 制备含 Al-NPs 和不含 Al-NPs 的两种典型荧光器件, 其结构分别如图 1(a), (b) 所示. BCzVBi:BCPO 发光层上面的 3, 3'-[5'-[3-(3-吡啶基) 苯基] [1, 1': 3', 1''-三联苯]-3, 3''-二基] 二吡啶 (TmPyPb) 是 ETL 层, 再上面依次为 8-羟基喹啉-锂 (Liq) 电子注入层和 Al 阴极层. 复合发光层下面则依次为 4, 4'-环己基二 [N, N-二 (4-甲基苯基) 苯胺] (TAPC) HTL 层, PEDOT:PSS 空穴注入层, 及氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 阳极层. 透明的 ITO 层位于玻璃基板上, 电致发光经过 HTL 层、空穴注入层、阳极层和玻璃基板, 向外出射. PEDOT:PSS 里起空穴注入作用的是能隙小的 PEDOT, 而 PSS 聚合物基体充当表面活性剂, 把 PEDOT 颗粒排成长链.

在图 1(a) 中, 层厚为 1 nm 的 Al-NPs 层, 嵌入 ETL 层的不同深度处 (距离 BCzVBi:BCPO 发光层上表面  $x$  nm), ETL 层的总厚度为 35 nm. 按从下到上顺序, 器件结构为玻璃/ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/TAPC(25 nm)/BCzVBi:BCPO (30 nm)/TmPyPb( $x$  nm)/Al(1 nm)/TmPyPb(35 -  $x$  nm)/Liq(3 nm)/Al(140 nm), 其中,  $x = 4, 8, 12$  nm. BCzVBi 荧光物的激发态与 Al-NPs 等离子体场的耦合程度, 取决于荧光发射峰与等离子体共振峰的重叠程度. 能否有效利用 NPs 的 LSPR 效应促进 BCzVBi 分子的辐射发光, 取决于 LSPR 波谱与荧光发射谱之间重叠的程度<sup>[23]</sup>. 由于 Al 具有较大的自由电子数密度, Al-NPs 的 LSPR 波谱大致涵盖从近紫外到深蓝光波段, 完全可以覆盖

BCzVBi 发射荧光的波长范围. 本研究利用 Al-NPs 的 LSPR 是近场效应, 需再考虑两种作用机制: 一方面, 近场的 LSPR 效应可以使 BCzVBi 单重态激子非辐射复合的速率增大, 即产生荧光淬灭效应, 这无疑会减弱发光层的电致发光强度, 且距离越近淬灭效应越显著, 通常 LSPR 的荧光淬灭效应作用距离一般在 10 nm 以内. 另一方面, 近场的 LSPR 效应也可以增大 BCzVBi 单重态激子辐射复合的速率, 这种机制通常存在一个最佳的作用距离, 而后距离越远则 LSPR 的荧光促进作用越微弱, 但这种作用机制的强度随距离的衰减比前一种机制要慢, 一般可以延伸到接近 30 nm<sup>[41]</sup>. 综上所述, Al-NPs 的 LSPR 效应对 BCzVBi:BCPO 发光层的影响, 取决于上述两种作用机制的竞争, 因此在 TmPyPb 层中 Al-NPs 存在一个最佳的插入位置, 在此位置上可以尽量利用 LSPR 的荧光促进效应而避免 LSPR 的荧光淬灭效应, 从总体上增大 BCzVBi 单重态激子辐射复合的速率, 从而使发光增强. 故而在本实验中设置了 3 个插入位置, 以寻找器件结构图中  $x$  的最佳值.

图 1(b) 为对比器件, 其结构为 ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/TAPC(25 nm)/BCzVBi:BCPO(30 nm)/TmPyPb(40 nm)/Liq(3 nm)/Al(140 nm). HTL 的作用是空穴传输兼电子阻挡, ETL 的作用是电子传输兼空穴阻挡. 在未插入 Al-NPs 的器件中 TmPyPb 层的厚度是 40 nm 而不是 35 nm, 是考虑了 1 nm 厚 Al-NPs 层因功函数变化导致电子传输的内电阻增大, 为了让两种器件的电子传输效率尽量接近, 故而将 TmPyPb 层的厚度适当减小, 便于对比不同器件之间 EQE 的变化.

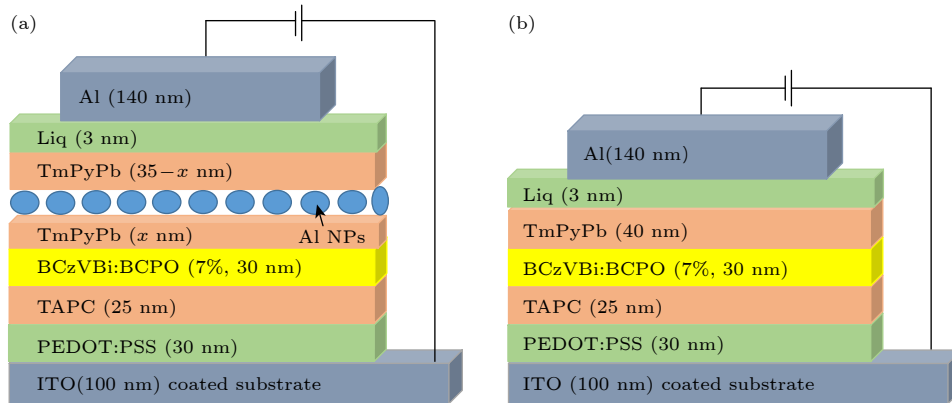


图 1 (a) TmPyPb 层内嵌入 Al-NPs 的器件结构 ( $x = 4, 8, 12$  nm); (b) 对比器件结构

Fig. 1. (a) Structures of devices with Al-NPs inserted in TmPyPb layer ( $x = 4, 8, 12$  nm); (b) structures of reference device.



图 2 是器件内各层能级示意图. 空穴从功函数为 4.8 eV 的 ITO 阳极出发, 逐级跳跃进入 BCzVBi 的 -5.4 eV 最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO). 电子则从功函数为 4.3 eV 的 Al 阴极出发, 逐级跳跃进入 BCzVBi 的 -2.5 eV 最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). BCzVBi 的 HOMO 和 LUMO 在图中虚线所示位置 (未标数值), 其 2.9 eV 的能隙范围内存在激子能级, 电子-空穴对在此形成激子, 激子复合发出深蓝光. PEDOT 的导电性良好, 通常忽略 LUMO, 只给出 HOMO. 显然, 在 TmPyPb 层内插入 Al 层, 会成为电子陷阱. 这些陷阱电荷的散射作用又额外增加电子一侧的传输电阻.

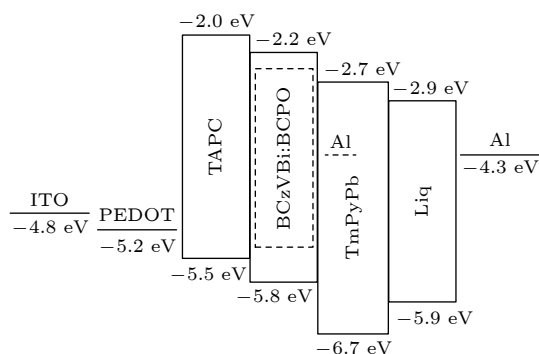


图 2 器件结构能级图

Fig. 2. Energy level diagram of reference device.

制备器件时, PEDOT:PSS 层采用旋涂工艺, 其他层均采用真空热蒸发方式. 在旋涂或蒸镀材料之前, 将已附有 ITO 透明导电层的玻璃基片用丙酮超声清洗 20 min, 再用乙醇清洗两遍, 每遍 15 min. 捞出放入干燥箱内, 在 100 °C 烘干 10 min. 然后用氧等离子体对 ITO 进行 5 min 的表面处理, 以除去表面有机附着物, 活化 ITO 的导电能力. 制备 PEDOT:PSS 层包括旋涂和加热两个过程, 以 4000 rad/min 的速率旋涂 60 s, 使其厚度为 30 nm, 之后在平台上加热到 120 °C 保温 20 min. 旋涂之后适当加热是为了去除溶液中的水分, 让 PEDOT 和 PSS 两种聚合物形成固态薄膜. 之后将其转移到真空度不劣于  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa 的真空热蒸发室内, 采用阴影掩膜法进行蒸镀, 依次沉积其余各层, 得到活性面积为 5 mm<sup>2</sup> 的 OLEDs. 各有机层的沉积速率都是 0.05 nm/s, 只有 BCzVBi 为 0.001 nm/s, 以匹配到获得 7% 的掺杂浓度. 沉

积 Al-NPs 层的速率是 0.1 nm/s, 沉积 Al 阴极的速率则加快到 0.2 nm/s. 成膜过程中, 用石英晶体膜层检测仪监测薄膜厚度, 成膜时间通过开闭挡板控制.

OLEDs 的性能测量包括电压 (voltage)-电流密度 (current density)-亮度 (luminance)-电流效率 (current efficiency)-外量子效率 (EQE) 曲线、稳态光致发光 (photo luminescence, PL) 光谱、瞬态荧光 (transient fluorescence) 衰减曲线、原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图片和扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图片. 其中电压-电流密度-亮度-电流效率-外量子效率曲线使用集成了 TOPCOM BM-7 亮度计的 Keithley 2400 源表测量. PL 光谱测量是将波长为 375 nm 的紫光照射在样品上, 让器件光致发光, 通过 PR670 光谱光度计检测器件的 PL 性能. 瞬态测量则使用 Edinburgh FLS920 稳态瞬态荧光光谱仪, 得到器件的瞬态荧光衰减曲线. AFM 使用 Hitachi E-sweep SPM 观察, SEM 采用 JEOL JSM-7100 F 观察.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Al-NPs 的形貌

Al-NPs 在 TmPyPb ETL 内, 用于与 BCzVBi 激子作用, 产生 LSPP 效应. 但 Al 的功函数影响 ETL 内的电子传输, 也会带来 OLED 器件载流子 (电子) 通过效率较差的问题. 这就需要选定合适的 Al 层厚度. Al 层太薄, Al-NPs 的覆盖密度低 (见图 3 形貌变化的讨论), LSPP 效应不明显; 太厚, 电子不易通过隧穿效应主导机制贯穿电子传输层, 器件的发光效率会反而降低 [24].

图 3 为采用 AFM 和 SEM 观察得到的 Al-NPs 形态及分布图像, Al 层生长在 TmPyPb 上, 厚度分别为 0.7 nm (图 3(b))、1.0 nm (图 3(c)) 和 1.3 nm (图 3(d)). 作为对比, 图 3(a) 给出没有生长 Al 层的情况 (纯净的 TmPyPb 表面). 图 3(a)—(d) 的标尺相同. SEM 的理想分辨率在 10 nm 前后, 但实际操作中准确聚焦比较困难, 不易看到很小的 Al-NPs (或团簇); AFM 能够识别出更小的表面颗粒, 但如果针尖不够细或尖端形状不规则, 就不易获知颗粒的真实尺寸和形状. 所以用两种观察手段强化形貌观察的可信度.

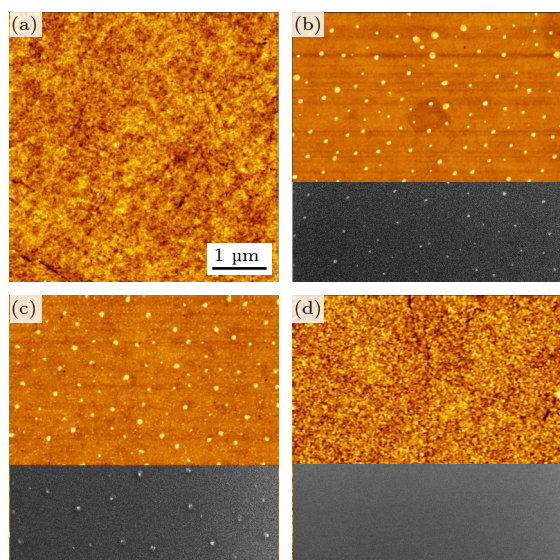


图3 (a) TmPyPb, 以及在 TmPyPb 上生长 (b) 0.7, (c) 1.0, (d) 1.3 nm 厚 Al 膜的表面形貌; 主图为 AFM 图像, 下方附图为 SEM 图像

Fig. 3. AFM (with inserted SEM if necessary) images of (a) TmPyPb; (b) 0.7, (c) 1.0, (d) 1.3 nm thick Al films grown on TmPyPb.

图3(a)只给出 AFM 图像. 可以看出 TmPyPb 的表面是纯净的, 而且最大表面高低差只有 5 nm, 相当平整.

生长 0.7 nm 厚的 Al (图3(b)), 虽然热蒸发方式的 Al 是以团簇形式飘出, 但会集聚成 NPs, 分散在 TmPyPb 表面, 覆盖率较低. 粒径有分布, 从几纳米到十几纳米不等. 表面最大高低差约 11 nm, 说明 Al-NPs 在垂直于膜面方向最高可伸出 6 nm.

Al 层厚度增到 1.0 nm (图3(c)), AFM 图像中可以看到数量更多的小颗粒, 覆盖率已大幅提升, 但受热蒸发成膜机制限制, 图3(b)中看到的大颗粒并没有进一步长大, 表面最大高低差也仍然为 11 nm, 说明大颗粒的尺寸无变化. 大颗粒是小颗粒在一些区域靠在一起并堆叠的表现, 但在覆盖率达到 100% 之前, 并未无限堆叠, 无论横向还是纵向. 在图3(c)的 SEM 图像中, 看到的小颗粒数似乎反而比图3(b)要少, 这除了聚焦原因, 更可能是由于小颗粒的分布密度要比图3(b)情况大得多, 入射电子束覆盖到不止一个颗粒, 反射电子束就难以表现出足够的强度差别.

Al 层厚度为 1.3 nm (图3(d)), Al 颗粒惊奇地消失, 表面最大高低差恢复为 5 nm, 跟图3(a)没有 Al 层的情况没有明显区别. 这说明 Al 层均匀地

铺满 PEDOT 表面. 由于成膜时没有对基片加热, 不会形成大面积的单晶, 所以图3(d)应该是图3(c)内的小颗粒 (即 NPs) 密致排列, 形成了覆盖率为 100% 的“连续膜”. Al 层再变厚, 情况与图3(d)没有明显区别 (未给出图片).

在无机物 (比如晶体 Si 或者  $\text{SiO}_2$ ) 的表面上蒸镀金属材料, 通常倾向于形成连续平整的金属岛, 只要超过一定厚度, 薄片状金属岛即可连成一片, 形成连续膜. 但是本实验发现把 Al 蒸镀在有机物上, Al 倾向于先形成 NPs, 只有当蒸镀到很厚时, NPs 的密度足够大, Al 膜才有可能连成一片. 但是在较薄的蒸发厚度下, Al-NPs 会保持分散, 这与蒸镀在无机物衬底上的情况有很大的差别.

为保证 Al 层保持分散的 NPs 状态, 本实验选定 Al 层的沉积厚度都是 1.0 nm, 将其插入到 TmPyPb 电子传输层内不同深度处, 分析器件发光性能的变化. 对比器件 TmPyPb 层厚度增加的 5 nm, 也根据 1.0 nm 厚的 Al 层确定, 让电子的传输效率基本一致.

### 3.2 Al-NPs 在 ETL 内不同深度的光致发光光谱和瞬态衰减曲线

LSPP 是光场和金属纳米结构的表面电荷之间发生耦合, 激发出的表面电磁振荡模式. LSPP 共振能大大增强 NPs 周围的电磁场强度, 从而影响一定距离范围内荧光分子的光子发射<sup>[10]</sup>. 为了弄清插入 Al-NPs 在 ETL 不同深度的 LSPP 效应, 制作了一组结构为玻璃/BCzVBi:BCPO(30 nm)/TmPyPb(4, 8, 12 nm)/Al NPs(1 nm)/TmPyPb(30 nm)/Al(140 nm) 的样品, 以及不含 Al-NPs 的玻璃/BCzVBi:BCPO(30 nm)/TmPyPb(30 nm)/Al(140 nm) 对照样品, 测量 BCzVBi:BCPO 发光层在稳态下的 PL 谱, 验证是否产生 LSPP 增强效应. TmPyPb(30 nm) 层用于把 Al-NPs 层与 Al 电极有效隔离, 这里的 Al(140 nm) 层充当反光镜和保护膜, 非金属电极, 故略去了 Liq 层. 近场的 LSPP 效应可同时增强 BCzVBi 分子的辐射复合速率与非辐射复合速率, 前者使发光增强而后者使发光减弱, 两种机制相互竞争, 总体来说两种机制的作用强度都随距离增大而衰减, 但是前种机制衰减快而后种机制衰减慢, 因此, 尽管发光层本身也有一定厚度, 但实验上还是可以找到合适的距离  $x$ ,

在这一距离上后种机制强于前种机制,使得发光层内激子的发光得到增强.

用波长为 375 nm 的单色紫外光照射样品,照射和接收探头都隔着玻璃对着 BCzVBi:BCPO 层,测量到的 PL 谱见图 4(a),其中  $x = A/F$  (Al free) 意为没有 Al-NPs 层的情况. 为方便阅读,图 4 中的图例按照曲线的高低位置排序. 谱图以没有 Al-NPs 样品的最大发光强度为 1,进行归一化处理,因此为任意单位. 照射光的光子能量足够激发激子,然后在包括声子参与的各种退激及弛豫机制作用下,发射出波长大于 375 nm 的连续光谱. 可以看出,几条曲线的发光强度都从波长为 410 nm 开始急速上升,在 450 nm 达到峰值,之后有所下降,在 460 nm 又开始回升,到 470 nm 再次达到峰值,然后一直下降,表现出双峰发光行为. 波长大于 550 nm 后,发光强度更缓慢地趋向于零. 其主频谱在深蓝光区域,内禀双峰的波长平均值为 460 nm. 蓝光材料出现双峰的机理尚无定论,比较可信的原因是分子振动能量的量子化与  $S_1$  态激子能量弛豫叠加的结果. 因为 LSPP 效应只影响分子激发态的退激速率,包括辐射复合速率和非辐射复合速率,但 LSPP 本身和分子激发态之间没有能量交换,不改变 BCzVBi 激发态的能量,故 LSPP 效应只会影响光谱强度,但不会改变谱线形状. 由于 390—435 nm 范围为紫光,435—475 nm 范围为蓝光,475—495 nm 范围为青光,所以器件发光是以深蓝色为主,兼有部分青绿光和很少量紫光. 从图 4 还可以看到,只要嵌入 Al-NPs,其 PL 强度都比对比器件的高,从实验角度直接支持了金属 NPs 增强激子附近的电场,从而提升跃迁速率或加速激子复合的观点,这等于提升了分子的光致发光量子效率<sup>[25-27]</sup>. 在嵌入 Al-NPs 的器件中,当 Al-NPs 与发

光层之间的间隔为 4 nm 时,虽然 LSPP 足够强,但由于荧光淬灭作用和荧光促进作用同时增大,导致发光层 PL 强度的增大不明显,仅比无 Al-NPs 的样品的 PL 强度略微提高. 当 Al-NPs 与发光层的距离增加到 8 nm, PL 谱强度的增大最明显. 但当间隔距离再增加到 12 nm 时,PL 谱的强度又降低,原因是 Al-NPs 的 LSPP 效应随距离增大已经开始减弱,若距离进一步增大的话 LSPP 效应也将继续衰减<sup>[25]</sup>. 这与一般认为 LSPP 增强范围发生在 1—20 nm 之间的结论基本相符<sup>[27]</sup>. 因此,从 PL 结果可以得知,当 Al-NPs 嵌入在 ETL 的 8 nm 深度时,LSPP 效应的作用结果最好,BCzVBi 的 PL 强度能提高 15%,也就等于将 BCzVBi 分子的光致发光量子效率提高 15%.

由于影响 PL 强度的因素有很多,由此说明光致发光量子效率提高了 15% 可能不准确. 为此,用 405 nm 标准蓝紫激光激发样品,采用积分球方式测量从 BCzVBi:BCPO 发光层发射的光致发光,根据入射光和光致发光的功率比值,得到光致发光量子产率 (photo luminescence quantum yield, PLQY). 样品中只有 BCzVBi 分子被激发发光,而其他材料均不会被激发,测得发光层的 PLQY 值为 72.4% (无 Al-NPs) 和 82.9% (有 Al-NPs, 插入位置  $x = 8$  nm),增大幅度为 14.5%,与用 375 nm 光源照射测量 PL 谱的增大幅度 (15%) 相比,差别不大.

图 4(b) 为起点归一到同一数值的瞬态发光衰减曲线,纵轴是图 4(a) 发光频谱贡献的总亮度,也为起点归一化后的任意单位. 可以看出,衰减时间都在纳秒量级,曲线趋势符合  $I = I_0 e^{-t/\tau}$  规律的单指数衰减. 插入 Al-NPs 层后,衰减速度都加快. 距离  $x$  从 4 nm 变为 8 nm,衰减速度变得更快,但从

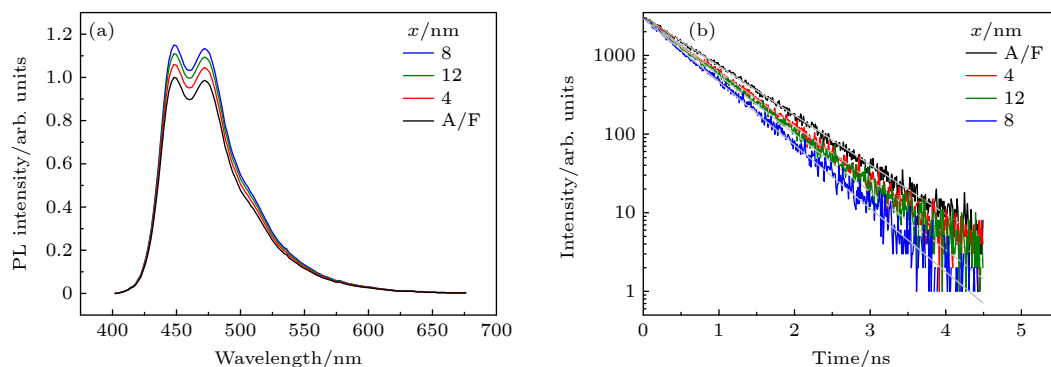


图 4 (a) BCzVBi:BCPO 的稳态光致发射谱; (b) 瞬态荧光衰减曲线

Fig. 4. (a) PL emission spectra of BCzVBi:BCPO; (b) fluorescence attenuation curves.



8 nm 变为 12 nm, 衰减速度转而变缓. 可见, 让 NPs 和发射激子之间的距离适当, 很关键<sup>[12]</sup>. 距离较远 (比如  $x = 12$  nm) 时, LSPP 效应对发光层内 BCzVBi 分子的激发态影响较弱. 距离太近 (比如  $x = 4$  nm), 荧光淬灭作用过强, LSPP 效应也不够明显. 因此,  $x = 8$  nm 时, 激子的平均寿命最短, 即激子辐射衰减速率最快, 表明 LSPP 效应产生的极化作用最显著. 瞬态发光衰减的速率反映激发态的退激发速率, 就是说,  $x = 8$  nm 时, 发生了激子-LSPP 有效耦合, 因此预计发光效率会有突变.

### 3.3 Al-NPs 修饰 OLEDs 的发光效率

电流密度-电压、亮度-电压、电流效率-电流密度和外量子效率-电流密度 4 种曲线分别见图 5(a)—(d). 其中, 电流密度单位采用了更直观的非国际单位  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

图 5(a) 为电流密度-电压曲线, 虚线标出图 5(b) 中  $x = \text{A/F}$  和 8 nm 曲线最大亮度对应的电压 (9 V), 方便对比两者对应电流密度的变化. 可以看出, 在电压高于 6 V 后, 各条曲线开始显出差异. 只要插入 Al-NPs, 无论位置深浅, 同一电压作用下

的电流密度都会减小, 表明 Al-NPs 会让器件的电子迁移率变差, 尽管 TmPyPb 层的厚度设计已经考虑了功函数的影响. 这说明 Al-NPs 还额外产生阻碍电子定向运动的作用<sup>[28]</sup>. TmPyPB 的 LUMO 能级是  $-2.7 \text{ eV}$ , Al 的功函数是  $4.3 \text{ eV}$ , Al 相当于深能级的电子陷阱, 必然会捕获一定量的传输电子成为陷阱电荷, 这些被捕获并存在于 Al 表面的电子会对 ETL 中的其他传输电子起到阻碍作用, 导致 ETL 一侧的电阻比不插入 Al 的电阻大, 因此为了平衡内电阻, 不插入 Al 器件的 ETL 多生长了 5 nm. 但是这一设计并没有考虑到 Al 形成 NPs 后对电子的散射作用. 交变光场引起 LSPP 效应, 这种散射作用来自于电子的高频振荡, 稳恒电流模型并不适用, 从而产生实验偏差. 这恰恰说明 LSPP 效应确实在起作用. 在同一电压下,  $x = 8$  nm 的电流密度比  $x = 4$  nm 和  $x = 12$  nm 的都大, 反映出 LSPP 效应的作用使得  $x = 8$  nm 时发光层内激子退激的速率最快, 即载流子复合消耗最快.

电流密度都在电压高于 11 V 后下降, 可以认为击穿电压没有明显改变. Al-NPs 的存在并未影响击穿电压, 但是击穿电流密度却变小. 这就是 Al-NPs 在光场的作用下, 产生交变 LSPP 效应带

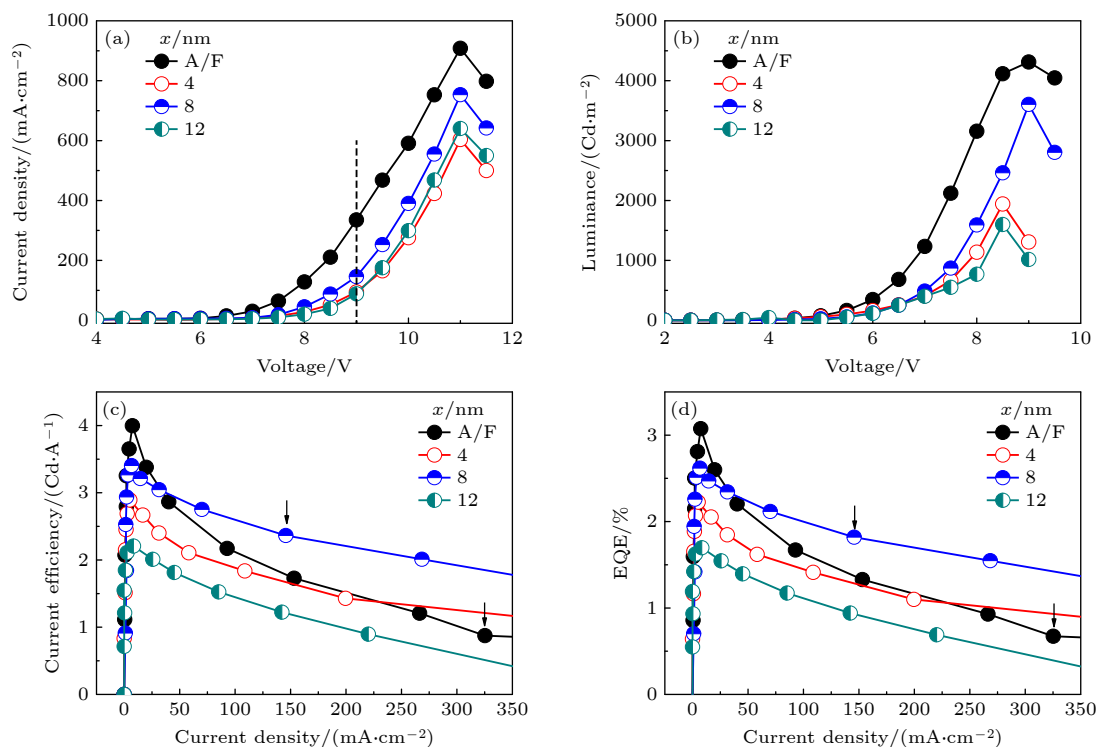


图 5 有无 Al-NPs 修饰 OLED 的电压-电流密度-亮度-电流效率-外量子效率特性图

Fig. 5. Voltage-current density-luminance-current efficiency-EQE characteristic curves of OLEDs modified with and without Al-NPs.

来的后果. Al-NPs 会导致器件的载流子迁移率变差, 同一电压下的电流密度下降, 说明插入 Al-NPs 对电子传输一侧有比较明显的影响. 电流密度低, 器件就不太可能在载流子传输路径上因发热被玻璃化. 那么, 击穿电流密度下降只能是由 BCzVBi:BCPO 载流子复合层发热量更大所致. 这就证明 LSPP 效应确实会引起激子更快地形成或更快地复合, 单位时间内转化成热量的能量增大. 然而, 发光效率也很可能由此得到提升. 把  $x$  从 4 nm 增大到 8 nm, 同一电压作用下的电流密度会回升, 击穿电流也变大. 进而从 8 nm 再增大到 12 nm, 同一电压作用下的电流密度又回落, 击穿电流也随之变小. 这都是 LSPP 效应带来的结果. 前文说过, 在  $x = 4$  nm 时, Al-NPs 太靠近发光层, 会导致发光激子产生荧光淬灭, 而在  $x = 12$  nm 时, 由于 Al-NPs 距离发光层太远, LSPP 效应变弱. 在  $x = 8$  nm 时, 其 LSPP 效应足够强, 荧光淬灭也被抑制, 电子注入效率反而得到增强, 从而使得同一电压作用下的电流密度下降得最轻微, 击穿电流也下降得最小. 此时, 发光层中激子的复合速度最快, 电荷形成激子后可以快速复合, 分子的激子能级被腾空, 电子和空穴得以继续进入形成激子继续复合. 至于发光效率是否能够提升, 需要分析亮度变化.

图 5(b) 是各器件的亮度-电压曲线. 启亮电压通常定义为亮度达到  $1 \text{ Cd/m}^2$  所需施加的电压. 没有 Al-NPs 的启亮电压约为 4 V, 插入 Al-NPs 后增至大约 5 V, 证实引入 Al-NPs 确实会导致电子传输层的载流子迁移率降低, 器件内电阻变大, 增大了达到启亮电流所需的电压. Al-NPs 修饰的器件中,  $x = 4, 8$  和 12 nm 的最大亮度分别约为 2000, 3500, 1500  $\text{Cd/m}^2$ , 与没有 Al-NPs 情况的约 4200  $\text{Cd/m}^2$  相比, 分别降低了近 52.4%, 16.7%, 64.3%. 即最大亮度都在下降, 但在  $x = 8$  nm 时, 下降最少, 同样可能是由于这种情况下 Al-NPs 与发光层的距离最合适, Al-NPs 对发光层的淬灭效应得到抑制, 同时 LSPP 效应却能增大辐射跃迁速率 (激子形成更快, 或激子复合更快). 最大亮度并不出现在同一电压, 表示劣化电压有变化. 电压超过劣化电压, 多注入的载流子不但没有参与发光, 反而让更多本来参与发光的电子-空穴对复合能量也一并转化为声子 (器件击穿使得发光的激子能级结构被破坏, 电子和空穴复合的能量以热量形式释

放). 没有 Al-NPs, 最大亮度出现在电压为 9 V (电流密度为  $335.19 \text{ mA/cm}^2$ ) 处. 存在 Al-NPs,  $x = 4$  和 12 nm 时出现在 8.5 V (电流密度分别为 39.7 和  $52.2 \text{ mA/cm}^2$ ), 但  $x = 8$  nm, 最大亮度出现的电压恢复为 9 V (电流密度为  $145.71 \text{ mA/cm}^2$ ).

同一电压作用下, 图 5(b) 显示 Al-NPs 修饰器件的亮度会下降. 最大亮度也下降. 但这不代表发光效率会下降, 因为发光效率反映的是单位注入载流子数贡献的发射光子数.

图 5(c), (d) 给出各器件的电流效率-电流密度曲线和 EQE-电流密度曲线, 其中箭头所指为该曲线最大亮度对应的位置. 没有 Al-NPs 的器件, 其最大电流效率和对应的最大 EQE 分别为  $4.0 \text{ Cd/A}$  和 3.1%, 出现在电流密度约为  $7.5 \text{ mA/cm}^2$  处. 之后, 随着电流密度增大, 电流效率和 EQE 都很快下降 (趋势反映效率滚降程度). 存在 Al-NPs 的器件, 低电流密度下的电流效率都比没有 Al-NPs 的低. 受测量取点间隔影响 (电压间隔 0.5 V, 见图 5(a)), 出现最大电流效率的电流密度看不出有明显变化. 在  $x = 4, 8, 12$  nm, 器件的最大电流效率和对应的最大 EQE 分别是  $2.9 \text{ Cd/A}$ , 2.3%;  $3.4 \text{ Cd/A}$ , 2.7%;  $2.2 \text{ Cd/A}$ , 1.7%. 最大电流效率较对比器件分别降低 27.5%, 15%, 45%. 最大 EQE 则分别降低 25.8%, 12.9%, 45.2%. 可见, 还是在  $x = 8$  nm 时下降得最少. Al-NPs 器件的最大电流效率和最大 EQE 降低, 是因为 Al-NPs 的能级低, 嵌入 ETL 后, 对电子形成附加能障, 而且 Al-NPs 还能额外捕捉电子, 形成电子陷阱, 这都会抑制载流子传输. 其中  $x = 12$  nm 的器件内, 由于 Al-NPs 距离发光层较远, LSPP 效应减弱而表现出最小的最大电流效率, 基本上单纯是载流子传输被抑制的表现. 而在  $x = 4$  nm 时, LSPP 效应能够部分抵消掉被抑制的载流子传输, 但叠加了荧光淬灭效应, 最大电流效率就下降得没那么多了. 而当  $x = 8$  nm 时, 荧光淬灭效应基本被去除, 只剩 LSPP 效应, 最大电流效率下降得最少 (但仍比对比器件下降了  $0.6 \text{ Cd/A}$ ).

根据图 5(a)–(c), Al-NPs 修饰会导致最大电流效率以及同一电压下的电流密度和亮度都下降, 似乎 NPs 修饰毫无意义. 但是, OLED 器件工作在最大亮度附近的效率, 才是最重要的应用指标. 从图 5(c), (d) 可以看出, 随着电流密度的增大, 除了  $x = 12$  nm 的情况, 电流效率和 EQE 下降可以



逆转. 在  $x = 4$  nm, 效率逆转发生在电流密度为  $230 \text{ mA/cm}^2$  处, 已经远高于劣化电流密度 (即最大亮度对应的电流密度, 为  $39.7 \text{ mA/cm}^2$ ), 也无实用意义. 但在  $x = 8$  nm, 电流密度大于  $31.4 \text{ mA/cm}^2$ , 效率就发生逆转, 远未达到劣化电流密度 ( $145.71 \text{ mA/cm}^2$ ), 从而表现为比对比器件更好的发光性能. 对比器件的劣化电流密度更大, 为  $335.19 \text{ mA/cm}^2$ . 在最大亮度对应的电流密度 (电压为  $9 \text{ V}$  时), 对比器件的电流效率和 EQE 分别为  $0.88 \text{ Cd/A}$  和  $0.67\%$ , 而  $x = 8$  nm 的 Al-NPs 修饰器件则分别为  $2.36 \text{ Cd/A}$  和  $1.82\%$ , 提升幅度达到  $170\%$ . 即 Al-NPs 修饰虽然会损失最大发光亮度, 但可以大幅提升此条件下的发光效率. 在电流密度同为  $270 \text{ mA/cm}^2$  时, 对比器件的 EQE 为  $0.929\%$ , 而  $x = 8$  nm 的 Al-NPs 修饰器件达到  $1.547\%$ , 提升幅度也有  $66.5\%$ .

再看效率滚降比, 如图 6 所示. 根据曲线趋势, 在  $100 \text{ mA/cm}^2$  的高电流密度下, 对比器件的  $(\eta_{\max} - \eta)/\eta_{\max} = 47.5\%$ ; 嵌入 Al-NPs,  $x = 4, 8$  和  $12$  nm 器件的  $(\eta_{\max} - \eta)/\eta_{\max}$  则分别为  $32.8\%$ ,  $20.6\%$  和  $31.8\%$ . 所以, 尽管器件的最大电流效率较对比器件都有所下降, 但在  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 效率滚降比反倒都有改善, 压减幅度分别为  $14.7\%$ ,  $26.9\%$  和  $16.7\%$ . 这充分表明 LSPP 共振可以提高自发发射率, 并且当  $x = 8$  nm 时的效率滚降比最低. 如果对比最大发光亮度条件对应的效率滚降比, 则对比器件为  $78\%$  (电流密度  $335.19 \text{ mA/cm}^2$ ), 而  $x = 8$  nm 的 Al-NPs 修饰器件为  $30.5\%$  (电流密度  $145.71 \text{ mA/cm}^2$ ), 从而将此性能提升  $61\%$ .

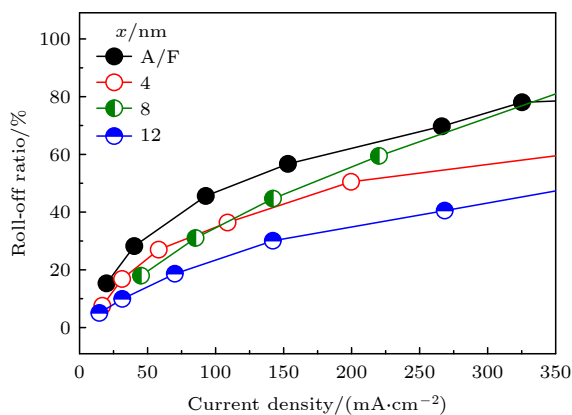


图 6 有无 Al-NPs 修饰 OLED 的效率滚降比

Fig. 6. Roll-off ratios of OLEDs modified with and without Al-NPs.

总之, 在  $x = 8$  nm, 电压为  $9 \text{ V}$  时亮度最大, 为  $3500 \text{ Cd/m}^2$  (图 5(b)), 对应的电流密度为  $145.71 \text{ mA/cm}^2$  (图 5(a)), 电流效率为  $2.36 \text{ Cd/A}$  (图 5(c)), 外量子效率为  $1.82\%$  (图 5(d)), 能把电流效率和外量子效率提升  $170\%$ , 而效率滚降比压减  $61\%$ . 在电流密度为  $270 \text{ mA/cm}^2$  时, 电流效率和外量子效率的提升幅度也能达到  $66.5\%$ . 因此, Al-NPs 器件在  $x = 8$  nm 时 LSPP 效应最强, 大幅提高了深蓝光 OLED 的发光效率, 也改善了效率滚降问题.

## 4 结 论

在室温条件下用真空热蒸发法生长 Al 薄膜, 厚度为  $1 \text{ nm}$  时, 形成分散的纳米颗粒膜. 将其作为 LSPP 激发层, 插入 ITO/PEDOT:PSS/TAPC/BCzVBi:BCPO/TmPyPb/Liq/Al 有机发光器件的 TmPyPb ETL 内合适深度处, 避免荧光淬灭, 使得 BCzVBi 深蓝荧光发射峰与等离子体共振峰充分重叠, 可以有效提升发光效率和降低效率滚降比. Al-NPs 层距离 BCzVBi 复合发光层  $8 \text{ nm}$ , 施加  $9 \text{ V}$  电压, 亮度达到最大, 为  $3500 \text{ Cd/m}^2$ , 与没有插入 Al-NPs 层的对比器件相比, 电流效率和外量子效率提升  $170\%$ , 而效率滚降比从  $78\%$  降到  $30.5\%$ , 压减  $61\%$ . 在电流密度高达  $270 \text{ mA/cm}^2$  时, 电流效率和外量子效率也能提升  $66.5\%$ . 这些结果表明, Al 纳米颗粒激发的高频局域表面等离子体确实能够有效增强深蓝光有机发光二极管的发光性能.

## 参考文献

- [1] Peng L 2019 *Ph. D. Dissertation* (Guangzhou: South China University of Technology) (in Chinese) [彭灵 2019 博士学位论文 (广州: 华南理工大学)]
- [2] Jou J H, Kumar S, Agrawal A, Li T H, Sahoo S 2015 *Mater. Chem. C* **3** 3500
- [3] Wang S, Lei Z, Zhang B, Ding J, Xie Z, Wang L, Wong W Y 2018 *iScience* **6** 128
- [4] Miao Y, Wang K, Zhao B, Gao L, Tao P, Liu X, Hao Y, Wang H, Xu B, Zhu F 2018 *Nanophotonics* **7** 295
- [5] Wang S L, Yang J L, Tao X, Dou D H, Tang Z Y, Gao Z X, Chen M Y, Guo K P, Yu J S, Plain J, Bachelot R, Zhang J H, Wei B 2019 *Org. Electron.* **64** 146
- [6] Wang S, Qiao M, Ye Z, Dou D, Chen M Y, Peng Y, Shi Y, Yang X Y, Cui L, Li J Y 2018 *iScience* **9** 532
- [7] Yang L S, Meng H F, Chang Y F, Lien Y F, Zan H W, Hong S F, Duan L, Qiu Y 2017 *Org. Electron.* **51** 6
- [8] Chen S F, Deng L L, Xie J, Peng L, Xie L H, Fan Q L,

- Huang W 2010 *Adv. Mater.* **22** 5227
- [9] Xu T, Li W, Wu X, Ahmadi M, Xu L, Chen P 2020 *Mater. Chem. C* **8** 6615
- [10] Hu J B, Yu Y, Jiao B, Ning S Y, Dong H, Hou X, Zhang Z J, Wu Z X 2016 *Org. Electron.* **31** 234
- [11] Yu H K, Liu B D, Wu W L, Li Z Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 149101 (in Chinese) [虞华康, 刘伯东, 吴婉玲, 李志远 2019 物理学报 **68** 149101]
- [12] Deng L L, Zhou Z J, Jia B L, Zhou H W, Ling P, Shang W J, Jing F, Chen S F 2018 *Org. Electron.* **53** 346
- [13] Fusella M A, Saramak R, Bushati R, Menon V M, Weaver M S, Thompson N J, Brown J J 2017 *Nature* **585** 379
- [14] Wu X Y, Xiong Z Y, Wu L Y, Li Y L, Fu B, Liu G D, Wang W P, Chen P 2017 *Acta Opt.* **37** 274 (in Chinese) [吴小龔, 熊自阳, 吴凌远, 李阳龙, 付博, 刘国栋, 王伟平, 陈平 2017 光学学报 **37** 274]
- [15] Zhong Z, Lian H, Wu J, Cheng X Z, Wang H, Dong Q C, Zhu F R 2018 *Org. Electron.* **56** 31
- [16] Yu Y, Ma L, Wang D D, Zhou H X, Yao B, Wu Z X 2017 *Org. Electron.* **19** 173
- [17] Raether H 1988 *Springer Tracts in Modern Physics* (Berlin: Verlag) p111
- [18] Novotny L, Hecht B 2012 *Principles of nano-optics* (2nd Ed.) (Cambridge: Cambridge University) pp399–417
- [19] Gérard D, Gray K S 2015 *Physics D* **48** 184001
- [20] Ma S B, Liu Q, Qian X C, Hong R J, Tao C X 2017 *Acta Opt.* **37** 364 (in Chinese) [马守宝, 刘琼, 钱晓晨, 洪瑞金, 陶春先 2017 光学学报 **37** 364]
- [21] Lu G W, Liu J, Zhang T Y, Shen H M, Perriat P, Martini M, Tillement O, Gu Y, He Y B, Wang Y W, Gong Q H 2013 *Nanoscale* **5** 6545
- [22] Chou R Y, Lu G, Shen H, He Y, Cheng Y, Perriat P, Martini M, Tillement O, Gong Q 2014 *Appl. Phys.* **115** 224
- [23] Peng J, Xu X, Yuan T, Wang J, Li L 2014 *Appl. Phys.* **105** 173
- [24] Liu J, Li Y, Wang S, Ling Z, Wei B 2019 *J. Alloys Compd.* **814** 152299
- [25] Fujiki A, Uemura T, Zettsu N, Akai-Kasaya M, Saito A, Kuwahara Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 14
- [26] Zhang D D, Wang R, Ma Y Y, Wei H X, Ou Q D, Wang Q K, Zhou L, Lee S T, Li Y Q, Tang J X 2014 *Org. Electron.* **15** 961
- [27] Ji W Y, Zhao H F, Yang H G, Zhu F R 2015 *Org. Electron.* **22** 154
- [28] Lee M H, Choi W H, Zhu F R 2016 *Org. Express* **24** A596

# Influence of high-frequency localized surface plasmon polariton effect of Al nanoparticles on luminescence efficiency of deep-blue BCzVBi OLED

Wang Yin-Xia    Bai Xiao-Chuan    Zhang Yong    Li Guo-Qing<sup>†</sup>

(School of Physical Science & Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

( Received 25 May 2023; revised manuscript received 21 October 2023 )

## Abstract

It is difficult to enhance the blue or purple luminescence efficiency of organic light-emitting device ( OLED) for practice display applications. In this work, aluminum nano particles (Al-NPs) are inserted into the light-tight TmPyPb electron transporting layer (ETL) of ITO/PEDOT:PSS/TAPC/BCzVBi:BCPO/TmPyPb/Liq/Al OLEDs, in which BCzVBi can emit deep-blue fluorescent light, with the attempts to overcome the above deficiency through the local surface plasmon polariton (LSPP) effect excited in Al-NP at higher resonance frequencies by the luminescence radiations from BCzVBi. The distances of Al-NPs from BCzVBi:BCPO fluorescent layer are chosen as  $x = 4, 8, 12$  nm. The morphologies observed by atom force microscope and scan electron microscope show that the Al film with a thickness of 1 nm, deposited at room temperature by vacuum heat evaporate, is composed of separated Al grains (therefore, called Al-NPs) with sizes on a 10 nm scale. By inserting these Al-NPs into the TmPyPb ETL, both the current density and luminance at the same voltage decrease in comparison with the counterparts of reference devices (i.e. ones without Al-NPs) due to the worsened carrier mobility. However, the current density and luminance both rebound significantly at  $x = 8$  nm. This may be due to the fact that the fluorescence quenching strongly occurs at  $x < 8$  nm, and on the other hand, the local surface plasmon polariton is weakened too much at  $x > 8$  nm due to attenuated radiation from BCzVBi. At  $x = 8$  nm, the voltage (9 V) at which the luminance reaches a maximum value is the same as that for the reference device, but the maximum luminance itself decreases from 4200 Cd/m<sup>2</sup> to 3500 Cd/m<sup>2</sup>. However, the current density also decreases from 335.19 mA/cm<sup>2</sup> to 145.71 mA/cm<sup>2</sup>. This conversely results in a promising great increase of current efficiency from 0.88 Cd·A<sup>-1</sup> to 2.36 Cd·A<sup>-1</sup>. Subsequently, the external quantum efficiency (EQE) is enhanced by 170%, while the efficiency roll-off ratio decreases from 78% to 30.5%, with a decrement of 61%. At a high current density of 270 mA/cm<sup>2</sup>, EQE enhances 66.5%. The coupling between fluorescence excitation state and local surface plasmon polariton is determined by the overlapping between fluorescence emitting peak and plasmon resonance peak. As aluminum has a number density of free electrons,  $18.1 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>, much larger than those for the other normally used metals (such as gold and silver), its spectrum of local surface plasmon polariton is enough to cover the fluorescence wavelength range of BCzVBi. These research results show that the luminescence efficiency of deep-blue OLEDs can be turned better by LSPP excited in Al-NPs at higher resonance frequencies.

**Keywords:** deep-blue organic light emitting device, localized surface plasmon polariton, Al nanometer particle, luminescence efficiency.

**PACS:** 52.25.Tx, 33.50.-j, 42.70.Jk, 78.66.Bz

**DOI:** 10.7498/aps.73.20230858

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: gqli@swu.edu.cn



Al纳米颗粒高频局域等离激元效应对BCzVBi深蓝光有机发光器件发光效率的影响

王银霞 白小川 张勇 李国庆

**Influence of high-frequency localized surface plasmon polariton effect of Al nanoparticles on luminescence efficiency of deep-blue BCzVBi OLED**

Wang Yin-Xia Bai Xiao-Chuan Zhang Yong Li Guo-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 037802 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230858

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230858>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

微腔效应对顶发射串联蓝光有机电致发光器件性能的影响

Influence of microcavity effect on the performance of top emission tandem blue organic light emitting devices

物理学报. 2020, 69(9): 096104 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191576>

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

利用银纳米立方增强效率的多层溶液加工白光有机发光二极管

Efficiency improvement in solution-processed multilayered phosphorescent white organic light emitting diodes by silica coated silver nanocubes

物理学报. 2020, 69(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191526>

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究

White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer

物理学报. 2019, 68(1): 017202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181803>

蓝色荧光有机发光二极管中的激子-电荷相互作用

Exciton-polaron interaction in blue fluorescent organic light-emitting diodes

物理学报. 2020, 69(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191930>

基于等离激元纳腔的单颗粒稀土掺杂纳米晶上转换发光光谱调控

Modulation of upconversion luminescence spectrum of single rare-earth-doped upconversion nanocrystal based on plasmonic nanocavity

物理学报. 2022, 71(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211438>