

УДК 535.015

## МОДОВЫЙ СОСТАВ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

А. А. Щербаков, А. В. Тищенко

Лаборатория нанооптики и фемтосекундной электроники, Московский физико-технический институт

Получена 4 июня 2012 г.

**Аннотация.** Предложен алгоритм расчета констант распространения волноводных мод и полей мод в органических светоизлучающих диодах (ОСИД). На основании численного расчета трех типичных структур ОСИД показано, что введение дополнительного рассеивающего слоя между прозрачным электродом и подложкой позволит эффективно рассеивать ТЕ-моды.

**Ключевые слова:** органический светоизлучающий диод, резонанс, оптический волновод, волноводная мода.

**Abstract.** We propose an algorithm of propagating mode constants calculation in organic light-emitting diodes (OLED). On the basis of numerical simulation of characteristic OLED structures it is demonstrated that introduction of a scattering layer between a transparent electrode and a substrate would allow efficiently scattering the power guided in TE modes.

**Keywords:** organic light-emitting diode, resonance, optical waveguide, waveguide mode.

### Введение

Первый работающий органический светоизлучающий диод (ОСИД) был сделан Чин Тангом и Стефаном Ван Слайком, работавшими в компании Кодак в 1989 году [1], для создания которого они использовали эмитирующий слой 8-гидроксикинолина алюминия (Alq) и слой, транспортирующий дырки из ароматического диамина. В 1990-м году в группе Барругса был сделан первый

электролюминесцентный прибора, основанный на сопряженном полимере полипарафениленевинилена (PPV) [2]. Эти открытия послужили началом бурной исследовательской деятельности многих научных групп, направленной на развитие органических светодиодов. ОСИД, основанные на низкомолекулярных веществах, нанесенные вакуумным напылением, лучше проявляют такие свойства неорганических полупроводников как зоны проводимости и электронное сродство. При этом полимеры обладают лучшей химической стабильностью и потенциалом для массовой печати ОСИД-приборов [3].

Органические вещества проявляют свои полупроводящие свойства за счет делокализованных  $\pi$ -электронов, связанных в области отдельных молекул для молекулярных соединений или вдоль полимерной цепи в случае полимеров.  $\pi$ - $\pi$  разрыхляющие орбитали формируют делокализованные валентные и проводящие волновые функции, перекрытие которых приводит к появлению наивысшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и наинизшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO). Перенос заряда в органических материалах осуществляется механизмом прыжковой проводимости при перескоке электронов между молекулами или полимерными цепочками. Под внешним напряжением электроны и дырки инжектируются в соответствующие зоны из катода с низкой работой выхода ( $\sim 3-4$  эВ) и анода с высокой работой выхода ( $\sim 5$  эВ) и формируют нейтральные возбужденные состояния в зоне рекомбинации, релаксация которых как раз и приводит к эмиссии света. Считается, что инжекция заряда в ОСИД представляет собой комбинацию туннелирования (инжекция Фаулера-Нордхейма) и инжекции, ограниченной пространственным зарядом. В органических материалах инжектированные электроны обладают большой вероятностью быть захваченными высоко электроотрицательными примесями. Это приводит к низкой подвижности электронов, которая, как правило (особенно в случае низкомолекулярных соединений), на несколько порядков меньше подвижности дырок. Следовательно, зона рекомбинации носителей заряда должна быть смещена к

катоду, где люминесценция эффективно гасится. Это приводит к необходимости использовать дополнительные слои, транспортирующие и блокирующие электроны и дырки, с целью поддержания приблизительно равных концентраций электронов и дырок в зоне рекомбинации.

Исходя из вышесказанного, ОСИД-структуры представляют собой планарные среды, состоящие из нескольких слоев. Однако при этом их конкретная композиция может различаться в зависимости от назначения структуры и эффектов, которые необходимы разработчикам. Наиболее распространенная структура ОСИД изображена на Рис. 1. Здесь между двух электродов находится набор, состоящий из слоев, блокирующих и транспортирующих электроны и дырки, а также одного или нескольких эмитирующих слоев. Такие ОСИД могут являться источниками излучения одного из цветов, либо белого цвета. При этом в ОСИД не обязательно присутствуют все типы слоев. Процессы в ОСИД, приводящие к данной внешней квантовой эффективности приборов условно описываются следующим соотношением [4]:

$$\eta_{ext} = \gamma \eta_{ex} \phi_p \eta_{ph} \quad (1)$$

где  $\eta_{ph}$  – эффективность вывода светового излучения из ОСИД-структуры,  $\eta_{ex}$  – доля экситонов, рекомбинирующих с излучением фотонов (0.25 для флуоресцентных материалов и 1 для фосфоресцентных),  $\gamma$  – отношение инжектированных электронов к инжектированным дыркам (коэффициент электронно-дырочного баланса) и  $\phi_p$  – внутренняя квантовая эффективность радиационного распада (включая и флуоресценцию, и фосфоресценцию).

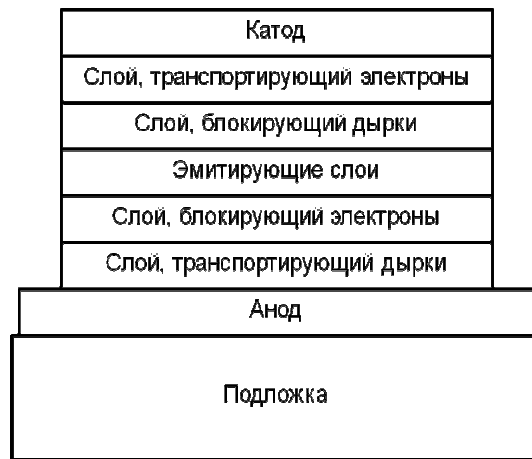


Рис. 1. Схематическое изображение наиболее распространенной структуры ОСИД.

Наличие параметра  $\eta_{ph}$  возникающего вследствие отличия показателей преломления слоев ОСИД, подложки и воздуха, приводит к потере большей доли излученного света в процессе возбуждения волноводных мод и поглощения. В зависимости от направления волнового вектора излученных фотонов они либо выводятся в виде полезного излучения, либо оказываются запертыми в структуре. Было предложено множество подходов для увеличения доли выводимого из ОСИД света. Они могут быть разделены на шесть схем: 1) создание полимерных микролинз [5] либо крупноразмерных линз с согласованным показателем преломления [6] на поверхности подложки; 2) добавление объемно [7] и/или поверхностно [8, 9] рассеивающих слоев к подложке; 3) включение ОСИД в отражающую мезоструктуру; 4) включение силиконового пористого аэрогеля с очень малым показателем преломления ( $\sim 1.03$ ) между прозрачным ITO анодом и стеклянной подложкой [10]; 5) использование одномерных и двумерных дифракционных решеток [11, 12] и 6) использование микрорезонаторных структур [13, 14]. Во всех случаях структура ОСИД представляет собой микрорезонатор, заключенный между двумя зеркалами – электродами, между которыми находятся органические слои. Электроны и дырки, инжектированные из соответствующих контактов рекомбинируют в эмиссионной зоне, образуя экситоны. На коэффициент

рекомбинации экситонов значительно влияют эффекты оптической интерференции [15], которые, в свою очередь, определяют эффективность прибора. Коэффициент внутренней квантовой эффективности связан с темпом эмиссии. Внешняя квантовая эффективность определяется долей эмитированного света, вышедшего из прибора в виде полезного излучения.

Таким образом, оптимизация ОСИД заключается в подборе положения эмиссионной зоны, уменьшения доли излучения, уходящего в волноводные моды и теряющегося из-за потерь. Данная задача содержит в себе множество подзадач. Анализ механизмов потерь в ОСИД включает в себя детальное изучение свойств волноводных мод в ОСИД, долей электромагнитной энергии, теряющейся в различных частях приборов, изучение влияния всех параметров структуры ОСИД на их внешнюю эффективность, что подразумевает проведение точного моделирования. В данной работе изучается одна из подзадач – анализ волноводных мод в структурах ОСИД.

### **Модовый анализ ОСИД.**

За счет присутствия в ОСИД набора плоских слоев с различными диэлектрическими проницаемостями, отличными от диэлектрической проницаемости окружающей их среды, в них могут возбуждаться резонансы, которые есть не что иное, как волноводные моды. Изучение резонансных решений представляет интерес в связи с проблемой вывода полезного излучения из ОСИД и, соответственно, повышения внешней эффективности. В волноводных модах может быть запасено достаточно большое количество энергии по сравнению со всей излучаемой энергией. Для разработки способов ее вывода в качестве полезного излучения требуется знать распределение полей мод и их константы распространения.

Аналитически наиболее простым способом собственные решения в планарной структуре описываются с помощью разложения полей по плоским пространственным гармоникам [16]. Амплитуды гармоник получаются исходя

из граничных условий на поверхностях раздела различных материалов [17].

Модальное поле в  $j$ -м слое можно представить в виде

$$\psi_j(z) = \begin{cases} a_j \cos[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)] + b_j \sin[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)], & k_j > \beta \\ a_j + b_j(z - z_j), & k_j = \beta \\ a_j \cosh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)] + b_j \sinh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)], & k_j < \beta \end{cases} \quad (2)$$

Производная поля есть

$$\psi'_j(z) = \begin{cases} \sqrt{k_j^2 - \beta^2} \{ b_j \cos[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)] - a_j \sin[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)] \}, & k_j > \beta \\ b_j, & k_j = \beta \\ \sqrt{\beta^2 - k_j^2} \{ b_j \cosh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)] + a_j \sinh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)] \}, & k_j < \beta \end{cases} \quad (3)$$

Отсюда отношение (2) и (3) записывается как

$$\frac{\psi'_j(z)}{\psi_j(z)} = \begin{cases} \sqrt{k_j^2 - \beta^2} \times \left\{ \frac{(b_j/a_j) \cos[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)] - \sin[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)]}{\cos[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)] + (b_j/a_j) \sin[\sqrt{k_j^2 - \beta^2}(z - z_j)]} \right\}, & k_j > \beta \\ \frac{(b_j/a_j)}{1 + (b_j/a_j)(z - z_j)}, & k_j = \beta \\ \sqrt{\beta^2 - k_j^2} \times \left\{ \frac{(b_j/a_j) \cosh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)] + \sinh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)]}{\cosh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)] + (b_j/a_j) \sinh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z - z_j)]} \right\}, & k_j < \beta \end{cases} \quad (4)$$

Граничные условия между  $j$ -м и  $(j+1)$ -м слоями и начальные условия имеют вид:

$$\frac{\psi'_{j+1}(z_{j+1})}{\psi_{j+1}(z_{j+1})} = \frac{\psi'_j(z_{j+1})}{\psi_j(z_{j+1})}; \quad \frac{\psi'_1(z_1)}{\psi_1(z_1)} = \sqrt{k_{sub}^2 - \beta^2}, \quad (k_{sub} > \beta) \quad (5)$$

для ТЕ моды и

$$\frac{\psi'_{j+1}(z_{j+1})}{\psi_{j+1}(z_{j+1})} = \frac{\epsilon_{j+1} \psi'_j(z_{j+1})}{\epsilon_j \psi_j(z_{j+1})}; \quad \frac{\psi'_1(z_1)}{\psi_1(z_1)} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{sub}} \sqrt{k_{sub}^2 - \beta^2}, \quad (k_{sub} > \beta) \quad (6)$$

для ТМ моды. В каждом слое, начиная с первого, находится отношение  $(b_j/a_j)$ :

$$(b_j/a_j) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{k_j^2 - \beta^2}} \frac{\psi'_j(z_j)}{\psi_j(z_j)}, & k_j > \beta \\ \frac{\psi'_j(z_j)}{\psi_j(z_j)}, & k_j = \beta \\ \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - k_j^2}} \frac{\psi'_j(z_j)}{\psi_j(z_j)}, & k_j < \beta \end{cases} \quad (7)$$

Затем вычисляется тангенс  $\psi'_j(z_{j+1})/\psi_j(z_{j+1})$  на верхней границе  $j$ -го слоя, завершая цикл алгоритма. Таким образом, фазовая функция оказывается  $\varphi(z)$  определена во всей структуре через ее тангенс

$$\tan \varphi(z) = \frac{\psi'_j(z)}{\psi_j(z)} \quad (8)$$

Наиболее важной характеристикой функции  $\varphi(z)$  является число ее нулей на интервале  $(z_1, z_{N+1}]$ :

$$Z(z_1, z_{N+1}] = \sum_{j=1}^N Z(z_j, z_{j+1}] \quad (9)$$

В случае  $k_j > \beta$  значение  $Z(z_j, z_{j+1}]$  равняется числу нулей функции синус между  $\arctan\left(\frac{a_j}{b_j}\right)$  и  $(z_{j+1} - z_j)\arctan\left(\frac{a_j}{b_j}\right)$ . Если  $k_j = \beta$ , тогда

$$Z(z_j, z_{j+1}] = \begin{cases} 1, & \left(\frac{b_j}{a_j}\right)(z_{j+1} - z_j) \leq -1 \\ 0, & \left(\frac{b_j}{a_j}\right)(z_{j+1} - z_j) > -1 \end{cases} \quad (10)$$

В случае  $k_j < \beta$ ,

$$Z(z_j, z_{j+1}] = \begin{cases} 1, & \left(\frac{b_j}{a_j}\right) \tanh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z_{j+1} - z_j)] \leq -1 \\ 0, & \left(\frac{b_j}{a_j}\right) \tanh[\sqrt{\beta^2 - k_j^2}(z_{j+1} - z_j)] > -1 \end{cases} \quad (11)$$

Наконец, тангенс  $\psi'_N(z_{N+1})/\psi_N(z_{N+1})$  на верхней границе сравнивается с тангенсом, предсказанным для среды, находящейся над волноводом  $\tan \varphi_{\text{cov}}$  :

$$\tan \varphi_{\text{cov}} = \begin{cases} -\sqrt{k_{\text{cov}}^2 - \beta^2}, & (k_{\text{cov}} > \beta), \quad TE \\ -\frac{\epsilon_N}{\epsilon_{\text{cov}}} \sqrt{k_{\text{cov}}^2 - \beta^2}, & (k_{\text{cov}} > \beta), \quad TM \end{cases} \quad (12)$$

В итоге полное число мод на уровне  $\beta$  определяется как

$$M(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} Z(z_1, z_{N+1}), & \varphi(z_{N+1}) \leq \varphi_{\text{cov}} \\ Z(z_1, z_{N+1}) - 1, & \varphi(z_{N+1}) > \varphi_{\text{cov}} \end{cases} \quad (13)$$

Значение  $M(k_{\text{max}})$ , где  $k_{\text{max}} = \max\{k_{\text{sub}}, k_{\text{cov}}\}$  дает полное число волноводных мод в структуре. Отметим, что функция  $M(\beta)$  является монотонно убывающей на интервале  $\beta \in (k_{\text{max}}, \infty)$ . Это позволяет непосредственно рассчитывать константы распространения мод для любого  $m < M$  :  $M(\beta_m) = M + 1$ .

Представление решения уравнений Максвелла в виде суперпозиции собственных мод волноведущей структуры является стандартным подходом в решении электромагнитных задач. Главной проблемой в любом модальном методе является алгоритм расчета всех собственных мод данной структуры. Такой алгоритм должен быть быстрым, стабильным, точным и находить все моды. Все эти требования удовлетворены в предложенном методе. Изначально предназначенный для анализа распространяющихся мод он также эффективно может быть применим для расчета мод утечки и анализа мод в структурах с потерями. Проанализированные одномерные структуры представляют собой планарные многослойные среды, какими и являются ОСИД. Алгоритм основывается на вычислении точного числа распространяющихся мод на данном пространственном интервале. Это обеспечивает разрешимость очень близких мод в структурах, проявляющих очень слабую связь между модами. Моды утечки характеризуются комплексной константой распространения. Их можно найти как координаты полюсов отклика на возбуждение периодическим источником, расположенным внутри или вблизи волноведущей структуры [18]. Приближенное положение полюса находится с помощью первого алгоритма, а



затем уточняется с помощью алгоритма, предложенного в [19]. Эта же методика применима и к структурам с потерями. Сначала анализируется структура без потерь, а затем находятся координаты полюсов, соответствующие реальной структуре. При этом особо тщательно рассчитываются константы распространения вырожденных мод и мод вблизи частоты отсечки. Предложенный алгоритм позволяет находить распределения полей мод, необходимых для расчета интегралов перекрытия.

### **Результаты моделирования ОСИД.**

Для изучения оптических свойств ОСИД-структур здесь будут рассмотрены параметры трех модельных ОСИД – зеленого, синего, красного, показанных, соответственно, на рисунках 2а, 2б и 2в. Зеленый ОСИД состоит из алюминиевого катода толщиной 80 нм, тонкого слоя LiF (0.8 нм), улучшающего электронно-транспортные свойства структуры, блокирующего дырки слоя Alq<sub>3</sub> толщиной 20 нм, транспортирующего электроны слоя ВСР (20 нм), излучающего слоя Alq<sub>3</sub> (20 нм), транспортирующего дырки слоя аNPD (60 нм), блокирующего электроны слоя CuPc (10 нм) и прозрачного анода ITO. Синий ОСИД состоит из такого же Al/LiF катода, транспортирующего электроны слоя BPhen (80 нм), излучающего слоя FIr6 (10 нм), блокирующего электроны слоя TCTA (20 нм), транспортирующего дырки слоя NPВ (50 нм) и прозрачного анода ITO толщиной 120 нм. Красный ОСИД состоит из Al/LiF катода, блокирующего дырки слоя Alq<sub>3</sub> (40 нм), транспортирующего электроны слоя ВСР (40 нм), красного эмитирующего слоя PQIr толщиной 10 нм, транспортирующего дырки слоя аNPD (60 нм) и прозрачного анода ITO толщиной 120 нм.

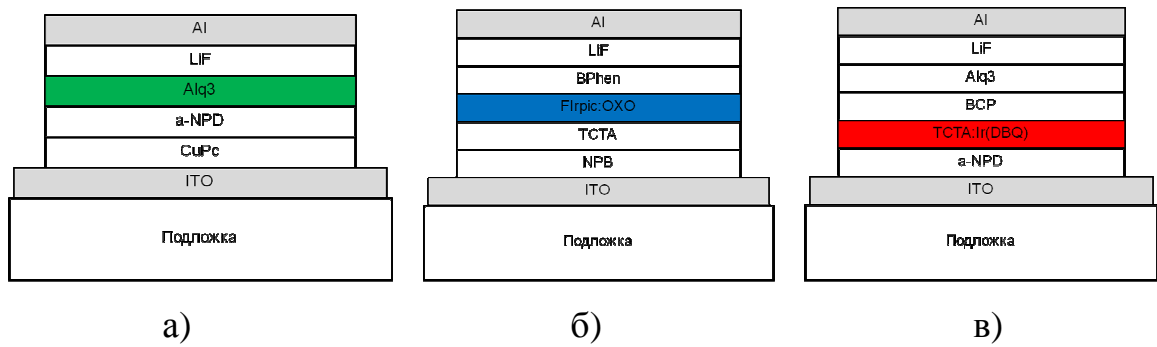
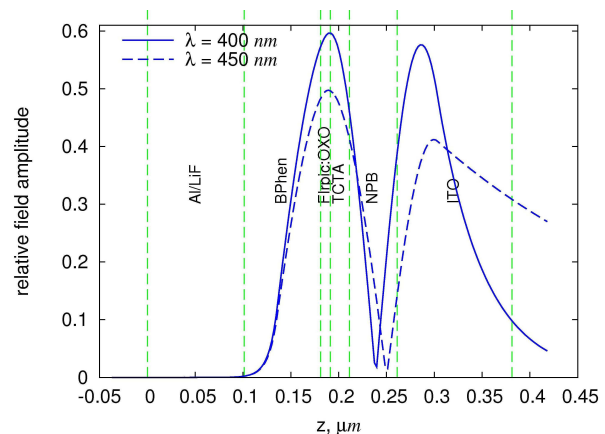
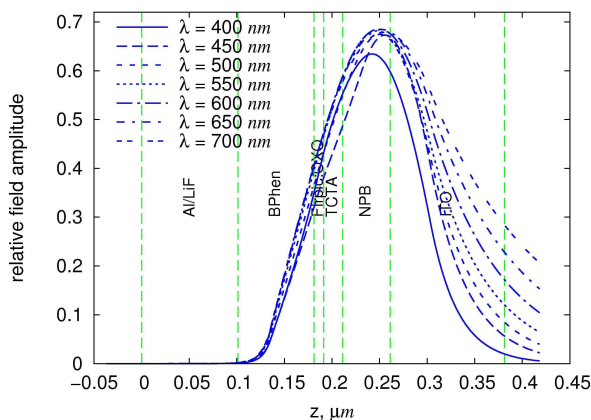


Рис. 2. Модельные структуры для изучения волноводных свойств ОСИД с а) зеленым, б) синим и в) красным электролюминесцентными слоями.

На рисунках 3-5 приведены значения амплитуд полей мод в каждом из трех рассматриваемых ОСИД. Максимум амплитуды поля основной ТЕ моды во всех трех структурах располагается вблизи прозрачного анода и прилегающего к нему органического слоя (блокирующего дырки или транспортирующего электроны). Поэтому, если в этих слоях ввести неоднородности, основная ТЕ мода будет на них эффективно рассеиваться. ТМ моды являются плазмонными и имеют резкие максимумы вблизи катода на границе металл-диэлектрик. Эти моды эффективно затухают вследствие поглощения в металле. Как видно из рисунков 3б, 4б и 5б поле моды ТЕ1 медленно спадает за пределами ОСИД, то есть она является излучательной. Кроме того, один из максимумов амплитуды ее поля располагается вблизи излучающего слоя, что увеличивает внутреннюю квантовую эффективность прибора.



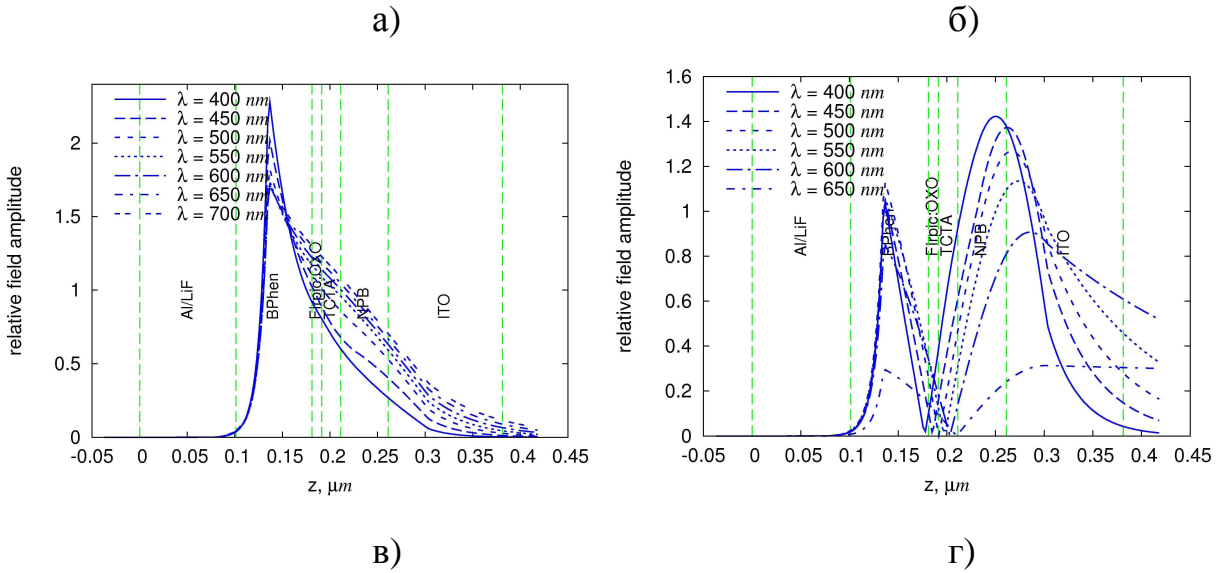


Рис. 3. Поля мод TE0 (а), TE1 (б), TM0 (в) и TM1 (г) в рассматриваемом синем ОСИД.

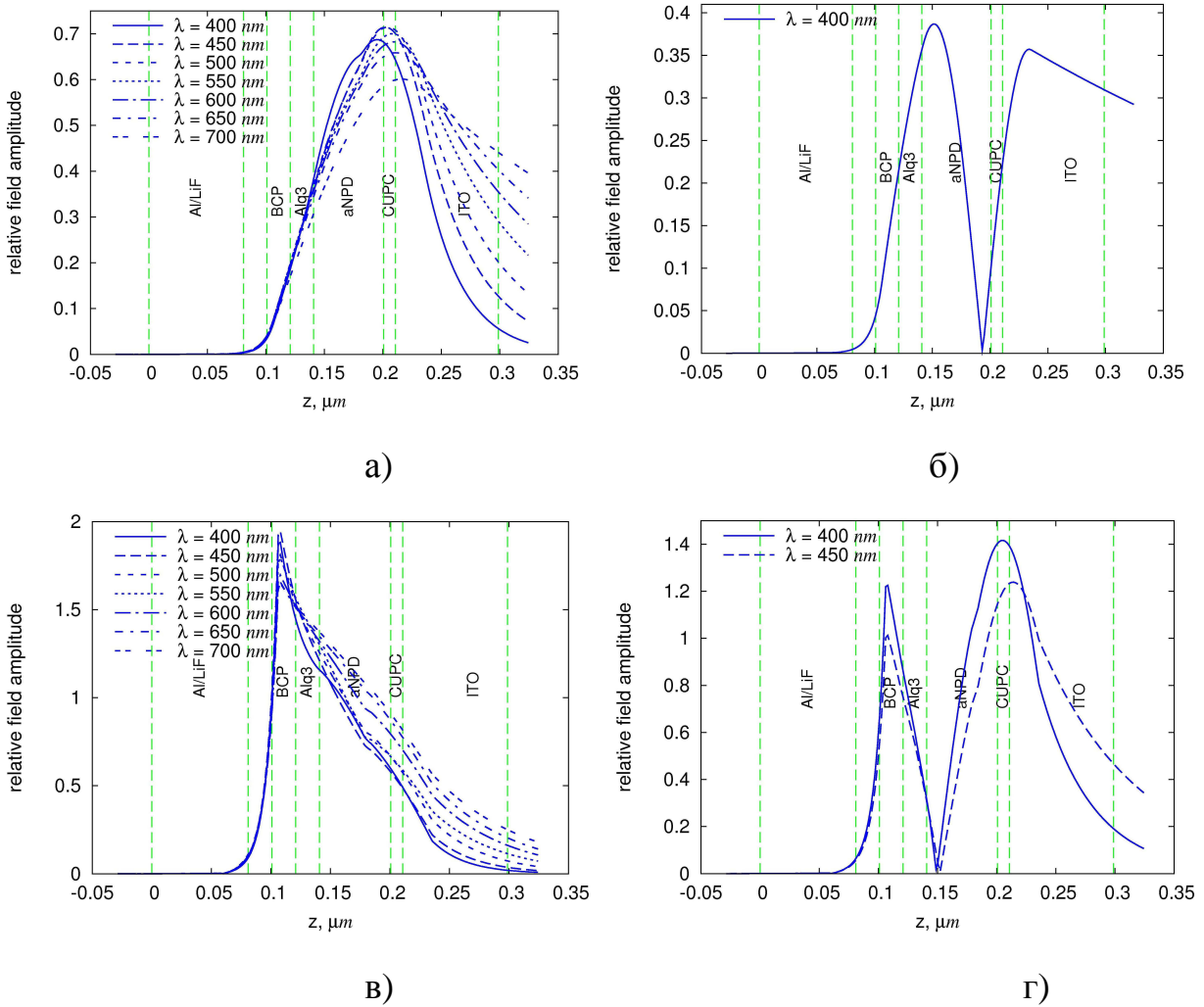


Рис. 4. Поля мод ТЕ0 (а), ТЕ1 (б), ТМ0 (в) и ТМ1 (г) в рассматриваемом зеленом ОСИД.

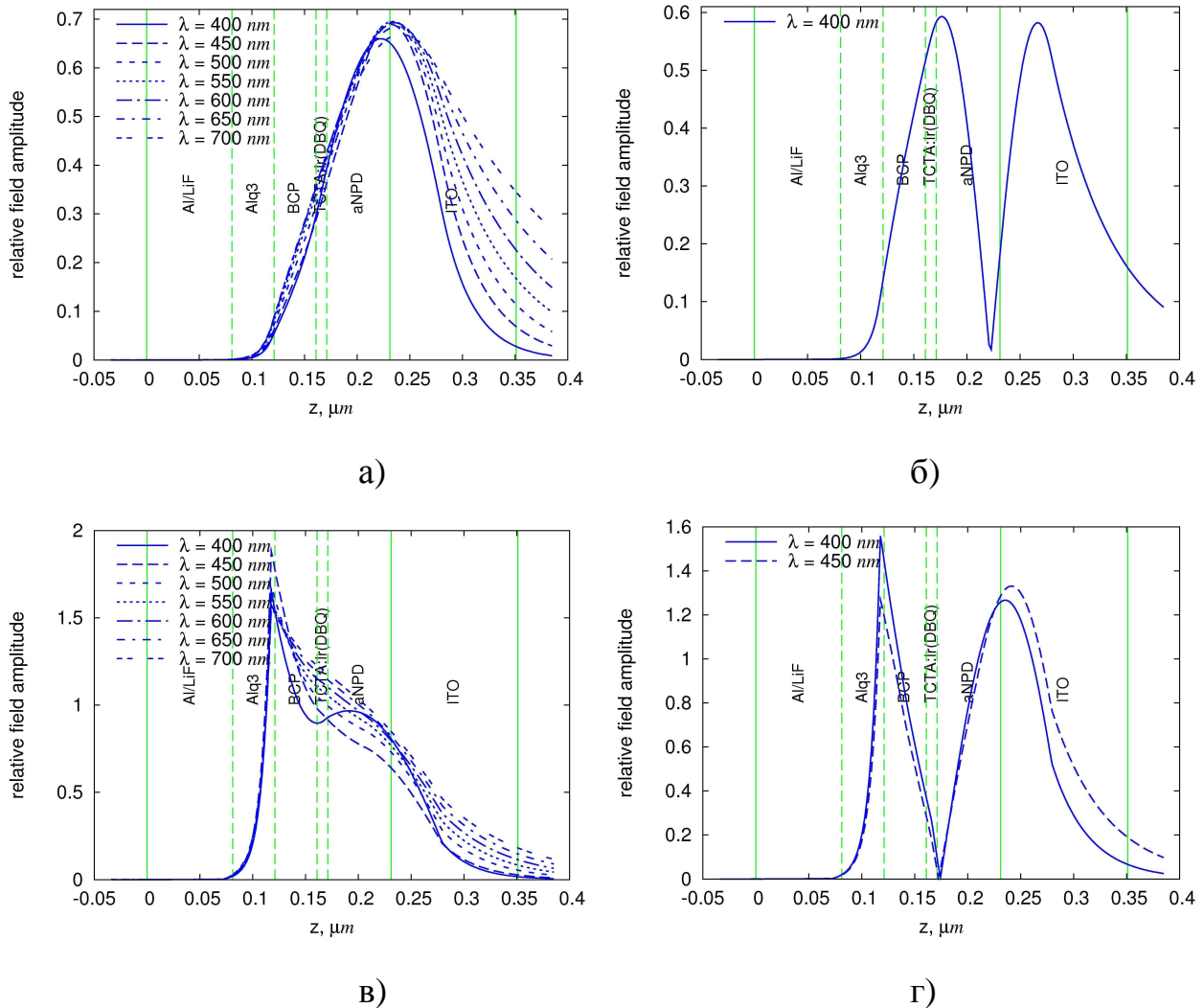


Рис. 5. Поля мод ТЕ0 (а), ТЕ1 (б), ТМ0 (в) и ТМ1 (г) в рассматриваемом красном ОСИД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 16.513.11.3117).

### Литература

1. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes // Phys Appl. Phys. Lett. 1987. **51**. p. 913.

2. *Burroughes J. H., et. al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers // Nature. 1990. **347**. p. 539.
3. *Park J.S.*, IDMC'01 Dig. Tech. Pap., 2001, 531 p.
4. *Adachi C., Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device // J. Appl. Phys. 90. 2001.
5. *Moeller S., Forrest S. R.* Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays // J. Appl. Phys. 2002. **91**. p. 3324.
6. *Bulovic V., Khalfin V. B., Gu G., Burrows P. E., Garbuzov D. Z., Forrest S. R.* Weak microcavity effects in organic light-emitting devices // Phys. Rev. B. 1998. **58**. p. 3730.
7. *Shiang J., Faircloth T., Duggal A.* Application of radiative transport theory to light extraction from organic light emitting diodes // J. Appl. Phys. 2004. **95**. p. 5.
8. *Scheffel M., et al.*, Enhanced light extraction by substrate modification of organic electroluminescent devices // Proc. Eur. Conf. on Organic Electronics and Related Phenomena '01. 2001. **158**.
9. *Lu M.-H., Madigan C. F., Sturm J. C.* Improved external coupling efficiency in organic light-emitting devices on high-index substrates // Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig. 2000. **600**.
10. *Tsutsui T., et. al.*, Doubling coupling-out efficiency in organic light emitting devices using a thin silica aerogel layer // Adv. Mat. 2001. **13**. p. 1149.
11. *Lupton M., et. al.*, Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes // Appl. Phys. Lett. 1979. **77**. p. 3340.

12. *Salt M. G., Barnes W. L., Samuel I. D. W.* Photonic band structure and emissive characteristics of MEH-PPV textured microcavities // *J. Mod. Opt.* 2001. **48**. p. 1085.
13. *Jordan R. H., Rothberg L. J., Dodabalapur A., Slusher R. E.* Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* 1996. **69**. p. 1997.
14. *Peng H. J., Wong M., Kwok H. S.* Coupling efficiency enhancement of organic light emitting devices with refractive microlens array on high index glass substrate // *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers.* 2003. **34**. p. 516
15. *Kim J.-S., Ho P. K. H., Greenham N. C., Friend R. H.* Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations // *J. Appl. Phys.* 2000. **88**. p. 1073.
16. *Shcherbakov A. A., Tishchenko A. V.* New fast and memory-sparing method for rigorous electromagnetic analysis of 2D periodic dielectric structures // *JQSRT.* 2012. **113**. p. 158.
17. *Marcuse D.* Theory of dielectric optical waveguides. N.Y.: Academic Press, 1974. 257 p.
18. *Tishchenko A. V.* Modal basis of 2D waveguides by the generalized source method // *Proc. SPIE.* 2004. **5249**. p. 79.
19. *Tishchenko A. V., Hamdoun M., Parriaux O.* Two-dimensional coupled mode equation for grating waveguide excitation by a focused beam // *Opt. and Quantum Electron.* 2003. **35**. p. 475.