

金属等离子体微纳结构对有机光电器件光场调控的研究

毕宴钢^{1,2}, 易方顺^{1,2}, 冯晶^{1,2*}

¹集成光电子学国家重点实验室吉林大学实验区, 吉林 长春 130012;

²吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012

摘要 在有机电致发光器件(OLEDs)中,由于存在多种光子束缚模式,其光提取效率很低。在有机太阳能电池(OPVs)中,有机材料的载流子迁移率较低,需要控制有源层厚度,导致光吸收不足,降低光电转换效率。利用金属等离子体微纳结构调控有机光电器件中的光场分布,是提高器件效率的有效方法之一。对基于金属等离子体微纳结构调控有机光电器件光场分布的最新研究进展进行总结,并详细讨论利用等离子体金属结构提高 OLEDs 的光提取效率和 OPVs 的光吸收效率的机理和方法。

关键词 表面光学; 表面等离子体; 光场调控; 有机电致发光器件; 有机太阳能电池

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202406

Metallic Plasmonic Micro/Nano-Structures for Light-Field Manipulation in Organic Optoelectronic Devices

Bi Yangang^{1,2}, Yi Fangshun^{1,2}, Feng Jing^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

²College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract The photon extraction efficiency of the organic light-emitting devices (OLEDs) is considerably low because of the presence of various light-trapping modes. The power conversion efficiency of organic photovoltaics (OPVs) is also unsatisfactory because of the incomplete light absorption induced by the low diffusion length of the organic active materials which limit the thickness of active layer. An effective method to improve the efficiency of the organic optoelectronic devices is to use the metal plasmonic micro/nano-structures for regulating the light-field distribution. This review article summarizes the recent advances in light-field manipulation induced by the metallic subwavelength structures in organic optoelectronic devices. Furthermore, the principles and strategies for enhancing the light extraction in OLEDs and light harvesting in OPVs, are discussed in this study.

Key words optics at surfaces; surface plasmon polariton; light-field manipulation; organic light-emitting devices; organic photovoltaics

OCIS codes 240.3990; 230.2090; 230.3670; 240.6680

1 引言

以有机半导体材料为基础的有机光电器件,具有功耗低、成本低、工艺简单、可大面积制造、有机分子的结构和性能可剪裁、材料无毒等优势,在性能和

应用上可以与无机半导体光电器件形成互补,从而在市场上占据不可替代的位置。有机薄膜自身因具有优异的柔性,及能制备在轻薄的柔性衬底上,可以满足现代电子产品的发展需要,能应用于可折叠卷曲的柔性便携式电子产品中。目前有机光电器件已

收稿日期: 2019-07-10; 修回日期: 2019-09-01; 录用日期: 2019-09-09

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0404500)、国家自然科学基金(61825402, 61675085, 61705075, 61605056, 61805096)、中国博士后科学基金(2016M600230)

* E-mail: Jingfeng@jlu.edu.cn

经在显示、照明、太阳能电池、传感、生物医学等多个领域展现出应用潜力。

有机电致发光器件(OLEDs)是以有机半导体材料作为活性层,在电场的作用下,发生光辐射的器件^[1]。OLEDs通常由电子/空穴注入层、电子/空穴传输层、发光层、透明电极和反射电极组成,其电致发光过程大致可分为4个阶段:电子和空穴从电极注入到有机功能层;在电场的作用下,注入的电子和空穴在有机功能层中传输;电子和空穴形成激子;激子发生辐射跃迁产生光子。在OLEDs中,激子复合产生的光子,会有很大一部分被束缚到波导模式(由于透明电极铟锡氧化物(ITO)层的折射率较高,光子在ITO层和衬底界面会发生全反射而被束缚到ITO层和各种有机功能层中),衬底模式(光子在玻璃衬底和空气界面发生全反射,使得一部分光被限制在玻璃衬底内部)和表面等离子体模式(存在于金属电极和有机材料界面的非辐射模式)中,由于这些非辐射模式的存在,OLEDs的光提取效率不足20%^[2-3]。通过在玻璃衬底背面引入修饰层,例如微透阵列或者光提取薄膜,可以取出被束缚在衬底模式中的光子^[4-10]。利用高折射率材料作为衬底^[11-13],以及在衬底中引入高折射率的散射粒子^[14-16],可以抑制波导模式。在金属电极和有机材料界面引入亚波长微纳结构,激发表面等离子体模式耦合出射,是减少因表面等离子体模式导致的器件能量损失的有效途径^[17-24]。

有机太阳能电池(OPVs),是将光能转换为电能的器件,其有源层通常是由具有电子给体和电子受体功能的有机半导体材料组成。OPVs器件的光电转换过程是OLEDs电光转换的逆过程:有源层材料吸收光子,形成激子;激子扩散至给体和受体的界面,分离产生电子和空穴;在自建电场的作用下,电子和空穴在器件内传输;电子和空穴被电极收集,在外电路产生电流。在OPVs中,由于有机半导体材料的载流子迁移率较低,为保证产生的电子和空穴能够有效地被电极收集,有源层的厚度通常控制在100 nm以下,但是这个厚度远小于有机半导体材料的光学吸收长度,导致OPVs器件光吸收严重不足^[25-27]。因此,在OPVs中存在的载流子扩散长度和光子吸收长度之间的矛盾,会严重影响器件的光电转换效率。为有效提高OPVs器件的效率,一方面可从材料角度入手,提高有机半导体材料的载流子迁移率,从而增加有源层的厚度,实现对太阳光

的充分吸收^[28-30];另一方面,从器件物理的角度入手,在不改变有源层厚度的前提下,通过光场调控手段,将入射的太阳光限制在有源层内,以提高有源层的光吸收效率。在器件电极或者衬底外侧引入抗反射层,增加OPVs器件内部光的入射是提高光吸收的一个直接手段^[31]。在OPVs器件内部,通过对器件结构设计及引入微纳结构,可以实现器件内部光场的束缚、会聚及放大,从而提高OPVs器件的光电转换效率^[32-35]。

近年来的研究表明,在有机光电器件中引入金属微纳结构,包括周期性金属结构、金属纳米粒子、准周期结构以及随机褶皱结构等,精确设计微纳结构参数,通过对器件中的光场调控,可以有效解决OLEDs中光提取的问题和OPVs中光吸收的问题。本文着眼于有机光电器件中的金属微纳结构的调控作用,从制备工艺到调控机制等角度,归纳总结利用金属等离子体微纳结构提高OLEDs和OPVs器件性能的最新研究进展,通过对器件物理的深入探讨,希望对解决有机光电器件中的一些关键问题提供帮助。

2 等离子体光学调控的基本原理

表面等离子体(SPP)是在金属与介质界面处发生横磁(TM)极化的电磁表面模态^[36-42],如图1所示。在OLEDs中,通常采用金属薄膜作为电极,在金属电极和有机材料界面存在SPP模式,器件内部产生光子与SPP发生耦合而衰减。由于SPP具有比相同频率的自由空间光子更大的动量,如图1(c)所示,SPP模式通常是一种非辐射模式。因此,对于传统的无微结构平板OLEDs,被SPP俘获的能量不能从器件中耦合出来,而是以热的形式损失掉。在典型的小分子OLEDs中,SPP损失高达40%^[3,43]。替换OLEDs中的金属电极是减少SPP损耗的一种解决方案,例如顶电极和底电极均为透明导电氧化物的透明OLEDs^[44-46],但是,这些锡基氧化物成本高、制备工艺复杂,限制了其在OLEDs中的应用。此外,具有高反射率的金属电极可以有效地将OLEDs中产生的光子反射,使光子从另一侧的透明电极出射,这对于获得高效率的OLEDs非常有利。另一方面,采用具有高导电性的透明金属薄膜代替OLEDs中的传统透明电极ITO^[47-48],不仅可以降低工艺成本,也解决了由于高折射率的ITO薄膜引入的波导模式导致OLEDs能量损失的问题。在这种情况下,SPP模

式俘获光子成为这类 OLEDs 的主要能量损失原因。通过直接增加发光层和金属电极之间的距离,可以减少光子与 SPP 模式之间的耦合^[43],但是,考虑到有机薄膜的载流子迁移率较低,增加发光层或传输层的厚度会降低 OLEDs 的内部量子效率。

具有周期性的金属微纳结构可以提高 OLEDs 的光提取效率。在满足布拉格散射条件的前提下,周期性微纳结构可将束缚在 SPP 模式中的光子耦合激发,如图 1(d)所示,金属结构的周期与激发的 SPP 模式耦合出射的波长紧密相关^[49-50]。

$$k_{\text{spp}} = k_{\text{light}} \sin \alpha \pm \frac{2\pi m}{\Lambda}, \quad (1)$$

式中, k_{spp} 为 SPP 平面内的波矢量, k_{light} 为发射光的波矢量, Λ 为波纹的周期, α 为发射角, m 为整数。

在 OLEDs 中引入准周期或者随机的亚波长微纳结构,例如纳米多孔结构^[19, 51]、自组装形成纳米结构^[52]及随机纳米散射结构^[53-54]等,也可实现光提取效率的提高。与周期结构通过满足布拉格条件使光子在特定波长区域耦合出射不同,具有结构参数和方向分布随机性的随机结构可以在不改变光谱和发光方向的条件增强宽波段光的耦合出射。

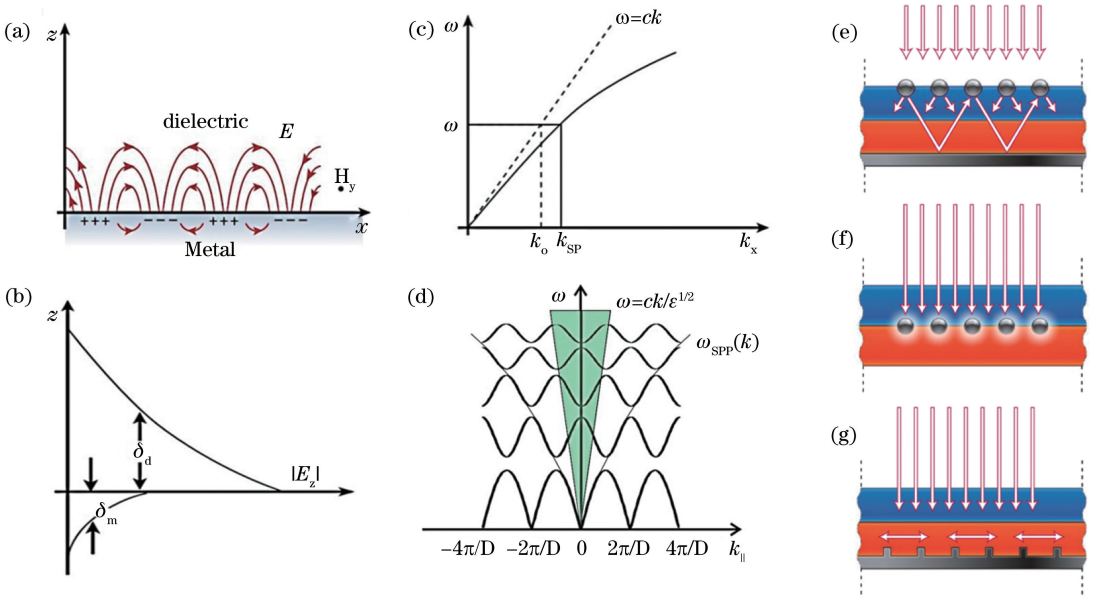


图 1 等离子体微纳结构在 OLEDs 和 OPVs 中光学调控的基本原理。(a) SPP 模式在金属/介质界面的电磁场分布^[36]; (b) SPP 模式在金属/介质界面的衰减^[36]; (c) SPP 和自由空间光子的色散关系^[36]; (d) SPP 在周期性结构表面(周期为 D)上的色散示意图^[50]; (e) OPVs 中等离子体光散射效应示意图^[55]; (f) OPVs 中近场增强效应示意图^[55]; (g) OPVs 中 SPP 效应示意图^[55]

Fig. 1 Basic principle of optical manipulation of plasma micro/nano-structures in OLEDs and OPVs. (a) Electromagnetic field distribution of SPP mode at metal/dielectric material interface^[36]; (b) decay of SPP mode at metal/dielectric material interface^[36]; (c) dispersion relationship of SPP mode and free space photon^[36]; (d) SPP dispersion on periodically structured surface (period D)^[50]; (e) schematic of plasmonic light scattering in OPVs^[55]; (f) schematic of near-field enhanced effect in OPVs^[55]; (g) schematic of SPP effect in OPVs^[55]

在 OPVs 中,通过激发金属/介质界面的 SPP 模式或者金属纳米粒子附近的局域表面等离子体共振(LSPR)效应,利用近场效应或者远场耦合,可以提高有源层材料对入射太阳光的吸收效率^[56-60]。利用等离子体金属微纳结构增强 OPVs 光吸收效率的方式可以分为:远场散射效应、近场增强效应和 SPP 效应,如图 1(e)~(g)所示^[55]。

远场散射效应是指置于 OPVs 顶部的金属纳米结构可以将入射光大角度散射到有源层以及背反

射电极,从而增加器件内部的有效光程,同时减少反射损失,提高光的耦合效率^[61-63]。此外,散射到 OPVs 中的光可以耦合成波导模式,也可提高吸收^[64-66]。等离子体散射在共振频率处效率最高,可以通过控制材料、结构间距等因素进行调谐。

OPVs 中的近场增强效应是指以嵌在 OPVs 有源层中的金属纳米粒子作为光学天线,将能量存储在 LSPR 中。激发的等离子体模式可以通过近场耦合而被周围半导体吸收产生电子和空穴,从而增加

体系的光学吸收^[57,67]。为保证有效的光学近场增强,金属纳米粒子需要很小,以减少远场散射效应。LSPR 的激发以及与周围有源层的耦合效率取决于金属纳米粒子的尺寸和形状、粒子间距、包裹层的厚度和介电常数等因素。

在金属电极和有机功能层界面引入周期性金属亚波长微纳结构,通过激发 SPP 模式耦合,也可以有效地俘获光子,从而提高 OPVs 的吸收效率。通过精确设计微纳结构参数,当入射光与 SPP 共振频率相匹配时,入射光通量被结构化的金属/有机界面旋转,光子沿 OPVs 横向传播并被吸收,其吸收长度可以增加几个数量级^[68-70]。

3 微纳结构的制备工艺

在有机光电器件中,为实现对可见光波段光子有效的调控,微纳结构的特征尺寸通常控制在亚波长范围,这要求微纳结构的制备工艺具有高分辨率。从工艺成本的角度来说,微纳结构的制备工艺需要满足高速、高效、可实现大面积制备等要求。目前,常用的高精度周期性及准周期性微纳结构的加工技术主要包括激光辅助全息光刻技术、纳米压印技术、温度诱导制备微纳结构技术等。

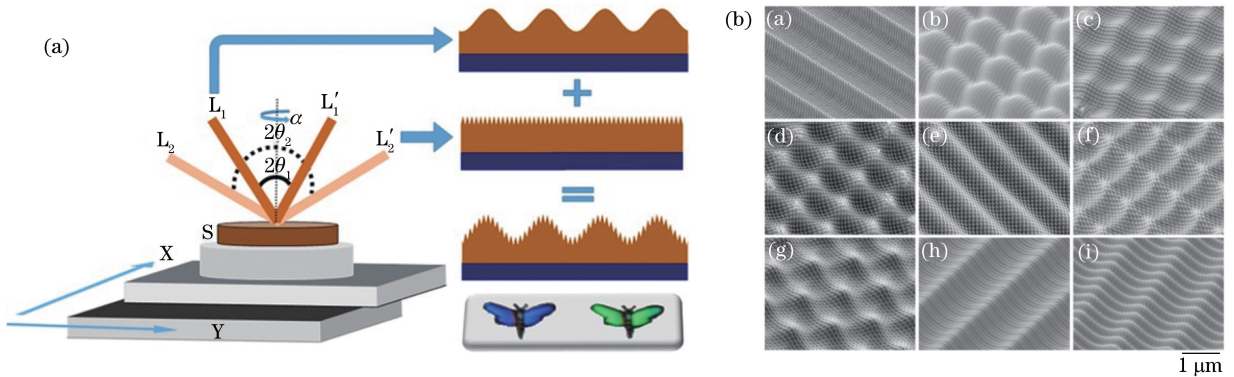


图 2 激光辅助全息光刻技术。(a)基于激光干涉的全息光刻技术示意图^[71];(b)多层次三维复合微纳结构的扫描式电子显微镜(SEM)照片^[71]

Fig. 2 Laser-assisted holographic lithography. (a) Schematic of holographic lithography based on laser interference^[71]; (b) scanning electron microscope (SEM) images of three-dimensional multiscale hierarchical micro/nano-structures^[71]

3.2 纳米压印技术

压印技术是一种基于物理印刷复制方法的结构制造技术,是将模板上的图案转移至样品表面的二维加工工艺^[74-75]。纳米压印技术(NIL)具有高精度、高产量、低成本的优点,能避免光学光刻中的衍射效应,制作精度高达几 nm^[76]。NIL 的模板,通常由高分辨率的反应离子刻蚀(RIE)和电子束光刻

3.1 激光辅助全息光刻技术

基于激光干涉的全息光刻技术具有良好的可控性、高加工分辨率的优点,是制备周期性微纳结构的常用方法之一。图 2(a)为全息光刻工艺流程示意图,旋涂在衬底上的光敏材料在曝光过程中,可以记录由激光干涉引起的光场强度的周期性变化,并且通过光化学反应可将周期变化的光场转变为高低起伏的周期性微纳结构。基于激光干涉的全息光刻技术制备的微纳结构,其周期可以通过激光波长和干涉光束的夹角进行调控,其高度和占空比由激光功率和曝光时间控制。利用激光辅助全息光刻技术,采用多角度干涉曝光及多次曝光,可以实现大面积多尺度的三维复合结构加工^[71],如图 2(b)所示,制备的多尺度复合结构周期范围为 300 nm~4 μm,结构起伏高度范围为 40~900 nm。激光辅助全息光刻技术结合多光束干涉,还可实现 s 形、链状、类柱状等复杂结构阵列的制备^[72]。

激光辅助全息光刻技术通常将基于光敏材料的微纳结构制备在衬底上。事实上,有机光电材料对紫外激光比较敏感,当激光功率超过一定阈值时,可以直接对有机光电器件中的有机功能层实现图案化烧蚀。利用基于激光干涉的全息光刻技术直接在 OLEDs 的有机功能层(PVK 薄膜)上制备周期性的光栅结构^[73]。

(EBL)技术制备^[77]。热压印(Thermal NIL)是较早发展起来的纳米压印技术,将材料加热至玻璃化转变温度,然后在一定压力下,将模板图案转移至材料表面形成微纳结构^[78-79],如图 3(a)所示。Thermal NIL 中的加热和冷却过程增加了工艺周期,也增加模板的损耗。随着压印工艺的发展,各种低温 NIL 迅速发展,例如紫外固化纳米压印技术(UV-curable

NIL)^[80]。与 Thermal NIL 不同, 聚合物微纳结构不是热压成型, 而是在聚合物中添加紫外光引发剂, 在室温下通过紫外曝光聚合来完成微纳结构的复制转移过程。图 3(c)~(d) 为采用 UV-curable NIL 制备的手性结构^[81]和光栅^[82]结构的 SEM 照片, 其中光栅周期为 300 nm, 线宽 150 nm, 高度 850 nm。

Thermal NIL 和 UV-curable NIL 通常采用聚合物作为模板结构复制转移的中间过渡材料, 然后结合刻蚀工艺, 最终将微纳结构转移至目标衬

底上, 因此工艺过程中不可避免地存在过渡材料残存的问题, 需要对其进行二次处理。最新报道的 Micro/nano-contact NIL 可以避免上述过渡材料污染的问题, 如图 3(e) 所示, 该技术是将模板上的目标材料直接图案化地定向转移至目标衬底上, 不需要采用聚合物作为中间媒介^[83]。Micro/nano-contact NIL 的发展非常迅速, 其印刷油墨取材非常广泛, 可以实现聚合物、细胞、DNA 分子、金属的图案化转印。

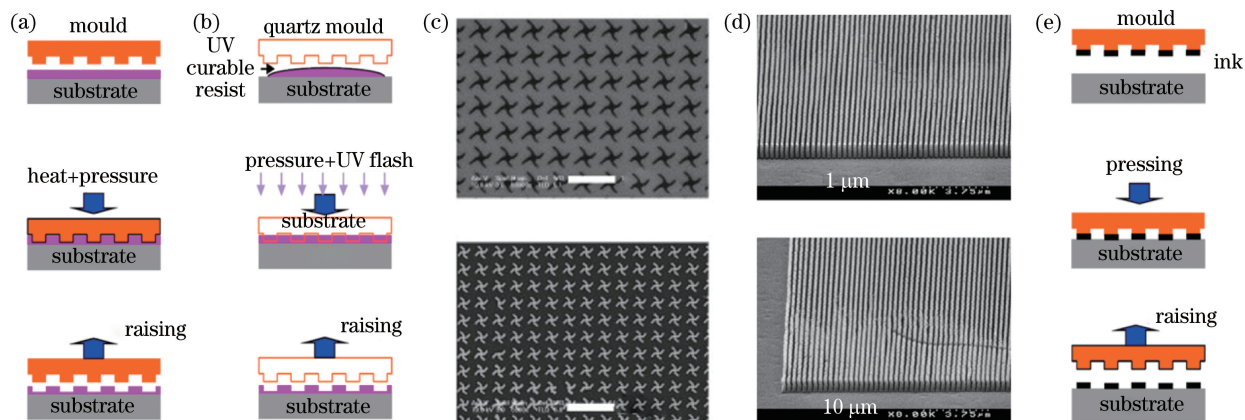


图 3 纳米压印技术。(a) Thermal NIL 示意图^[79]; (b) UV-curable NIL 示意图^[79];

(c)(d) 利用 UV-curable NIL 制备的微纳结构的 SEM 照片^[81-82]; (e) Micro/nano-contact NIL 示意图^[79]

Fig. 3 Nanoimprint lithography. (a) Schematic of thermal NIL^[79]; (b) schematic of UV-curable NIL^[79]; (c)(d) SEM images of micro/nano-structures fabricated by UV-curable NIL^[81-82]; (e) schematic of micro/nano-contact NIL^[79]

3.3 温度诱导制备微纳结构技术

温度诱导制备微纳结构技术是指利用温度变化诱导材料自发形成具有一定几何规律微纳结构的过程, 是一种高效、低成本、可实现大面积制备的微纳加工技术。热退火处理是温度诱导制备微纳结构常用的技术手段, 为释放加热以及降温过程中产生的内部应力, 在弹性聚合物薄膜表面会诱导一系列自发形成的微纳结构, 如类波结构^[84-86]等。如图 4(a) 所示, 利用 Ar 离子轰击弹性聚合物薄膜使其表面改性, 在热退火过程中, 因聚合物表面和其内部膨胀系数不同而产生内部应力, 在内部应力的驱动下在弹性聚合物薄膜表面形成高低起伏的波纹状微纳结构^[87]。微纳结构的结构参数取决于施加的应力, 其与薄膜厚度、退火温度以及退火时间相关^[88]。利用金属和弹性聚合物双层薄膜, 也可在热处理过程中诱导自组装微纳结构^[89]。诱导结构的表面取向与弹性聚合物的表面形貌有直接关联, 通过图案化弹性聚合物, 可以实现复杂且有序的微纳结构制备^[90], 如图 4(c) 所示。

在有机光电器件中, 热退火工艺也被用于诱

导制备金属纳米粒子 (NPs)^[91-93]。将蒸镀的金属薄膜高温加热, 加速金属原子的运动, 可以直接在 OLEDs 和 OPVs 的衬底或者 ITO 电极上诱导出金属 NPs, 利用金属共蒸结合热退火工艺, 可以制备合金 NPs, 通过调节不同金属的沉积速率, 可以控制合金 NPs 的原子组成^[94]。金属纳米材料, 包括金属 NPs、双金属 NPs 及合金 NPs 等, 也可通过化学合成的方法制备^[95-97]。Mallik 等^[98]利用 Au NPs 作为种子, 催化还原 Ag 离子制备了核壳结构的 NPs。

4 微纳结构提高 OLEDs 光提取效率

为有效解决 OLEDs 内部的 SPP 模式等非辐射模式导致能量损失的问题, 需要对器件内部进行结构修饰。根据器件的出光方向, OLEDs 可以被划分为 2 类, 光从衬底一侧出射的底发射 OLEDs 和光从器件顶端的透明电极出射的顶发射 OLEDs。在本章节中, 将分别讨论等离子体微纳结构在底发射 OLEDs 和顶发射 OLEDs 中的光学调控作用。

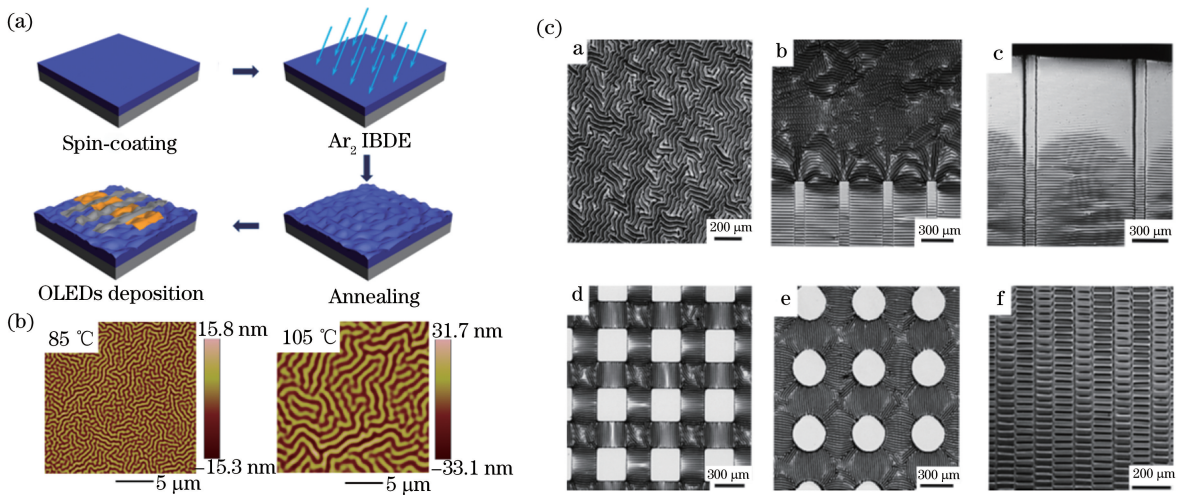


图4 温度诱导制备微纳结构技术。(a)温度诱导制备微纳结构示意图^[87];(b)基于不同热退火温度(85 °C和105 °C)诱导制备的波状微纳结构原子力显微镜(AFM)照片^[87];(c)基于图案化弹性聚合物薄膜制备的有序微纳结构的SEM照片^[90]

Fig. 4 Temperature-induced fabrication of micro/nano-structures. (a) Schematic of temperature-induced fabrication of micro/nano-structures^[87]; (b) atomic force microscopy (AFM) images of temperature-induced micro-corrugations based on different annealing temperatures (85 °C and 105 °C)^[87]; (c) SEM images of temperature-induced complex ordered microstructures based on patterned elastomeric polymer surface^[90]

4.1 底发射 OLEDs

对于底发射 OLEDs 来说,衬底一侧的电极需要具有高的透过率和导电性,通常采用 ITO 电极,另一侧的电极需要具备高反射率,通常采用金属电极。因此,在底发射 OLEDs 中存在严重的波导模式和 SPP 模式等非辐射模式。如果将微纳结构制备于衬底上,在后续沉积电极和有机功能层的过程中,微纳结构可以被复制并且逐层传递至背反射电极,可以有效激发波导模式和 SPP 模式耦合出射。OLEDs 的电致发光光谱(EL)中可观察到源自于 SPP 或波导模式共振产生的附加峰,证明微纳结构激发了这些光学模式,通过模拟 OLEDs 内部空间磁场分布,可以区分微纳结构所激发的光学模态^[53, 99-103]。如图 5(a),5(b)所示,基于周期性微纳结构的 OLEDs,在其 EL 光谱中出现的附加峰会随观察角度的变化逐渐发生劈裂,并且其磁场强度从结构化金属电极/有机界面向两侧衰减,证明微纳结构有效地激发了 SPP 模式的耦合出射^[104],通过改变结构周期来调控周期性微纳结构所激发的光学模态的共振,能够实现光学模态共振峰位与器件发光波长一致。除周期之外,微纳结构起伏高度也是影响 OLEDs 效率的重要因素^[54, 105-106],其光学和电学的最佳高度通常不一致。随着微纳结构起伏高度的增加,沉积的有机功能层和电极的厚度变化增大,由此产生的非均匀电场分布导致有机层间电流的非均匀流动,最终导致 OLEDs 性能下降。考虑到典型

OLEDs 的有机薄膜厚度为 100 nm 左右,最佳的微纳结构起伏高度在几十纳米^[107]。

Worthing 等^[108]报道了在一维光栅结构表面,只有大约 1/2 的 SPP 模式可以耦合出射,这限制了 SPP 的辐射效率。但是,在二维光栅结构中,SPP 可以在各个方向上与自由空间耦合辐射,具有更高的耦合效率。因此,基于二维等离子体微纳结构的 OLEDs 比基于一维结构的器件具有更高的外量子效率(EQE)^[99]。另外,对于二维结构,波导模式也具有更高的耦合效率。Youn 等^[109]报道了一种可以同时提取波导和 SPP 模式的方案,采用具有高折射率的波纹状蓝宝石作为 OLEDs 的衬底,并在衬底背面添加一个微透镜阵列,获得 63% 的 EQE。

利用高导电性、高透明度的金属薄膜代替 ITO,可以避免 ITO 带来的器件柔性差及波导损耗等问题。在这种双金属电极的 OLEDs 中,SPP 模式成为主要的能量损耗模式^[53, 101, 110]。在以 Au 作为阳极、Ag 作为阴极的 OLEDs 中,引入周期性等离子体光栅,激发阴极界面的 SPP 模式,器件的效率提高了 30%^[104]。但对于双金属电极的器件,金属阳极界面依旧存在 SPP 损耗。在器件中引入双周期二维等离子体光栅结构,如图 5(c)所示,微结构的两个组分可以分别激发双金属电极 OLEDs 中的阴极界面和阳极界面的 SPP^[111]。另外,采用无金属电极的 OLEDs 也是一种降低 SPP 损耗的解决

方案^[112]。Kim 等^[113]报道了以 IZO 和 ITO 为电极的透明 OLEDs,如图 5(d)所示,在透明电极上分别

制备高折射率光提取微结构和微透镜阵列,将 OLEDs 的 EQE 从 18.2% 提高至 47.3%。

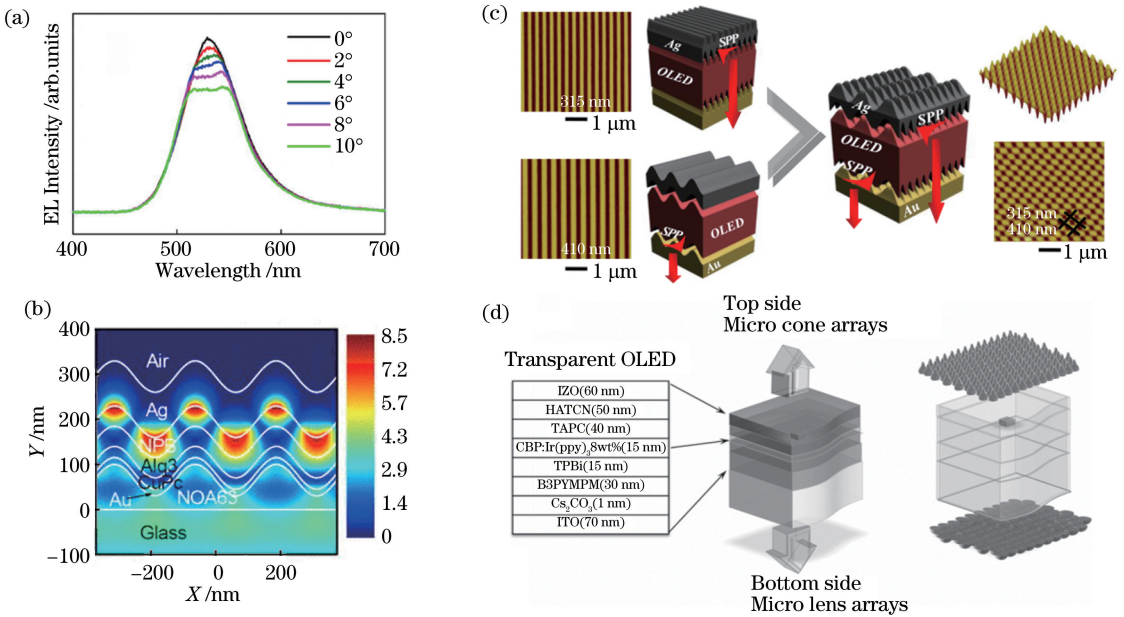


图 5 等离子微纳结构提取底发射 OLEDs 中的 SPP 和波导模式。(a)(b)基于单一周期微结构的 OLEDs 角度依赖 EL 光谱和器件内部场分布^[104]; (c)双周期等离子体光栅提取 OLEDs 中的双金属电极界面 SPP 损耗^[111]; (d)无金属电极的透明 OLEDs 的光取出示意图^[113]

Fig. 5 Light extraction from SPP and waveguide modes in bottom-emitting OLEDs by micro/nano-structures. (a)(b) Angular dependent EL spectra and internal-field simulated distribution of magnetic field intensity in single-period micro/nano-structured OLEDs^[104]; (c) extraction of SPP loss at bimetallic electrode interface in OLEDs by dual periodic gratings^[111]; (d) schematic of light extraction from transparent OLEDs without metal electrodes^[113]

白光 OLEDs 的光谱范围可以覆盖整个可见光波段,实现宽光谱提取,是一项非常重要的工作。在玻璃衬底外侧引入微透镜阵列,可以提取衬底模式束缚的光子。但是,获得 OLEDs 内部波导和 SPP 模式的宽带提取比较困难,因为满足布拉格散射条件的单一周期性等离子体结构,只能在较窄的波长范围内提高光提取效率,因此单一周期性等离子体结构仅适用于单色 OLEDs。利用双周期褶皱结构,其中的二维分量可以拓宽 SPP 模式共振范围,可以实现宽波段光调控^[114]。通过调控双周期褶皱的两个周期分量,可以有效地从基于双基色的白光 OLEDs 中提取蓝光和橙光,在不改变光谱特性的前提下,器件效率由传统器件的 16.27 cd/A 提高到 22.33 cd/A,提高了 37%。利用具有周期性展宽且随机取向的六边形微结构,也可实现宽波段光提取,器件效率提高了 1.7 倍^[19]。非周期性微纳结构^[115-117],例如纳米孔^[19]、自组装随机褶皱^[118-120]、金属氧化物纳米结构^[121]等,可以在保持发光方向和光谱的前提下,获得宽频光。Fuchs 等^[22]在 OLEDs 中引入一种准周期扭曲结构,使器件的发光特性在整个可见光波长范围内至少增强 2 倍。将

金属 NPs 引入到 OLEDs 中,利用 NPs 激发的 LSPR 也支持宽波段光学调控^[122-128]。Deng 等^[129]将 SiO₂ 包裹的 Ag NPs 嵌入到 OLEDs,通过测量吸收光谱、稳态荧光光谱和瞬态荧光光谱,对其 LSPR 进行表征。结果表明,在 NPs 的棱角和边缘附近显著提高了附近激子的辐射强度,通过 SiO₂ 涂层调控 NPs 与激子之间的适当距离,极大地改善了激子与 NPs 的能量传递。此外,LSPR 增强了 Ag NPs 周围的电场,改善了空穴输运层/发光层界面的载流子注入,提高了 OLEDs 的电流密度。

另外,钙钛矿发光器件也是目前研究的热点,Cao 等^[130]将亚微米尺度的随机褶皱结构应用到底发射钙钛矿发光器件中,实现了宽波段光提取效率的提高,器件的 EQE 达到 20.7%。

4.2 顶发射 OLEDs

在顶发射 OLEDs 中,顶部半透明金属电极和底部的反射金属电极与有机层共同构成一个 Fabry-Perot 谐振腔,由此产生的微腔共振对提高 OLEDs 共振频段的光耦合输出效率有积极的影响^[131-132]。然而,微腔结构通常会导致非朗伯体发

射, OLEDs 光谱随观测角度的变化会发生明显的位移。因此在器件设计中, 同时实现高效率、高色彩饱和度和、稳定的光谱, 是顶发射 OLEDs 在实际应用中面临的主要挑战之一^[133-136]。

采用金属薄膜作为顶发射 OLEDs 的半透明顶阴极, 金属薄膜越薄, 透明度越高。然而, 由于超薄金属薄膜的连续性较差, 导致电学性能降低。金属薄膜越厚, 膜的连续性越好, 电导率也就越高, 但是, 厚金属薄膜的光学透过率降低, 同样会导致器件效率的下降。Jin 等^[103]报道了在顶发射 OLEDs 中引入等离子体微纳结构, 激发 SPP 模式与微腔模式之间的交叉耦合, 从而增强厚金属电极的可见光透过率, 如图 6 (a)(b)所示, 器件效率从 5.3 cd/A 增加到 7.4 cd/A。同时, 随着阴极厚度的增加, 器件寿命也大大提高。

在顶发射 OLEDs 顶部引入折射率匹配的微透镜阵列, 也被证明具有增强耦合输出效率的作

用^[137-138], 束缚在有机层和透明电极波导模式中的光子, 可以进入高折射率的微透镜阵列, 并被进一步提取输出。顶发射白光 OLEDs 不仅存在光提取方面的问题, 由于微腔效应, 也会导致器件光谱窄化, 影响出光质量。利用微透镜阵列可以实现宽带光提取和稳定的视角颜色, 该方法适用于顶发射白光 OLEDs^[139]。光学塔姆态和微腔杂化(TPP-MC)是提高顶发射白光 OLEDs 性能的另一简单有效的策略^[140]。如图 6 (c)所示, 在金属电极外侧设计光子晶体结构, 并引入光学塔姆态, 通过激发塔姆态与 OLEDs 本征的微腔模式杂化, 可以有效提取器件内部束缚的光子。这种 TPP-MC 杂化模式尤其适用于双基色白光顶发射 OLEDs, 实现共振波长与器件发光峰相匹配。基于 TPP-MC 杂化模式的白光顶发射 OLEDs 与传统器件相比, 光谱特性不变, 器件的光提取效率大幅提升。

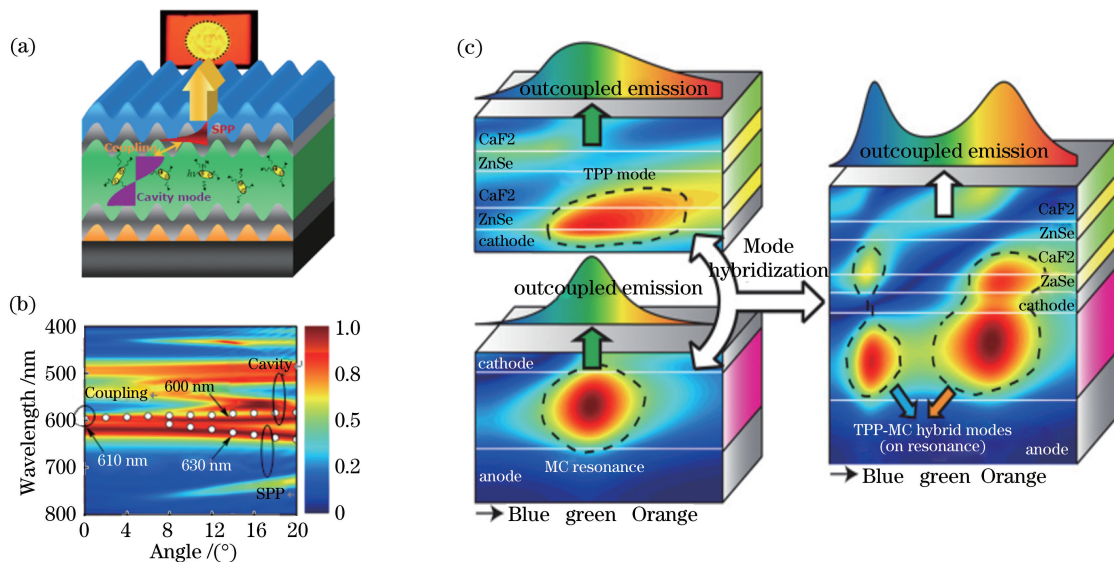


图 6 顶发射 OLEDs 的光提取。(a)(b)SPP 模式与微腔模式交叉耦合提高厚金属电极的光取出效率示意图及色散关系^[103]; (c)顶发射白光 OLEDs 中 TPP-MC 杂化模式光提取示意图^[140]

Fig. 6 Light extraction from top-emitting OLEDs. (a) (b) Schematic of cross-coupling of SPP and microcavity modes improving light-extraction efficiency of thick metal electrode and dispersion relation^[103]; (c) schematic of TPP-MC hybrid-mode light extraction in white top-emitting OLEDs^[140]

此外, 在顶发射 OLEDs 中引入周期性微纳结构构建腔长渐变的微腔, 是一种改善视角效应的方法^[141-142]。利用两个起伏高度不同的周期性结构化金属电极, 构建腔长逐渐变化的微腔结构, 其谐振波长可以覆盖整个可见光范围, 能获得无视角效应的单色光和白光顶发射 OLEDs。此外, 在顶发射 OLEDs 中引入随机纳米结构散射层也可有效提高 EQE, 抑制视角效应^[143]。在半透明金属顶电极上引入光学匹配层调控微腔共振, 是提高顶发射

OLEDs 器件效率和光谱性能的另一有效方法, 选择合适的匹配层厚度和材料折射率, 可以实现特定波长或宽谱光提取^[136, 144]。

5 微纳结构提高 OPVs 光吸收效率

金属微纳结构, 例如周期性金属光栅^[145-147]、金属 NPs^[148-150]、准周期金属结构^[151-153]和仿生结构^[154-156], 可以通过远场散射、近场增强(LSPR)和 SPP 效应等, 增加 OPVs 对入射光子的吸收, 从而提高 OPVs 的光

电转换效率(PCE)。本节中将详细讨论这些金属微纳结构在 OPVs 中的光学调控作用。

5.1 SPP 效应

利用周期性亚波长金属结构,如图 7(b)所示,激发金属电极/有机界面的 SPP,将入射的太阳光束束缚于金属微纳结构界面,然后被附近有机活化材料充分吸收^[157-160]。Kim 等^[157]利用纳米光刻技术制备了亚微米尺度的一维周期性金属光栅,并将其应用在基于小分子有源层的 OPVs 中提高光吸收效率。Baba 等^[145]利用一维 Ag 光栅激发阴极界面的 SPP 模式,将基于聚合物 P3HT:PCBM 有源层的 OPVs 的光电流提高了 2 倍。周期性金属微纳结构的几何参数决定 SPP 模式的共振频率和耦合效率。图 7(a)为在 OPVs 中引入不同周期 Ag 光栅结构时的吸收光谱,不同周期的微结构可以增强不同波段的光吸收,选择合适的周期,利用激发的 SPP 模式共振频率与活性材料的吸收频率一致性,可以实现 PCE 的最优化^[161]。Park 等^[162]将基于周期性光栅微结构增强光吸收的 OPVs 器件集成到超薄柔性的传感器件上,这种自供电的柔性电子器件能够广泛应用于生物信息探测等领域。

由于 SPP 具有偏振选择性,单一周期的金属结构只能耦合 TM 偏振的入射光,并且频谱相对较

窄,限制其增加光束束的效率^[59]。在 OPVs 中引入二维周期性金属结构,利用不同方向的几何对称性, TM 和 TE 偏振光都可耦合到 SPP 模式。Chueh 等^[163]探索了一维和二维光栅在聚集体异质结 OPVs 中的应用。与无微结构器件相比,引入一维光栅,OPVs 的短路电流密度(J_{sc})和 PCE 分别由原来的 9.5 mA/cm^2 和 3.6% 提高到 10.5 mA/cm^2 和 4.1% ;当引入二维光栅后, J_{sc} 和 PCE 进一步提高至 10.9 mA/cm^2 和 4.3% 。为拓宽俘获光子的频谱范围,本课题组设计一种二维双周期等离子体微纳结构,它由两组不同周期的光栅组成^[164],根据有源层中施主材料和受主材料的吸收频率,对两组结构分量的周期进行调整,实现了宽频光吸收的增强。

准周期或者非周期性金属微纳结构,例如准光栅结构^[165]、纳米孔结构^[154]、仿生纳米结构^[166]和波纹结构^[167]等,是实现 OPVs 中宽波段且无偏振选择的等离子体光吸收增强的另一种有效方案。Chen 等^[155, 166, 168]在 OPVs 内部利用非周期纳米结构(DAN)和仿生蛾眼纳米结构(MEN)束缚入射光子,并且将 DNA 和 MEN 结构引入玻璃衬底的背面,以减少入射光的反射损失,如图 7(c)所示。由于纳米结构诱导的宽带 SPP 共振、光散射和抗反射等共同作用,在基于双侧 DAN 或 MEN 纳米结构的

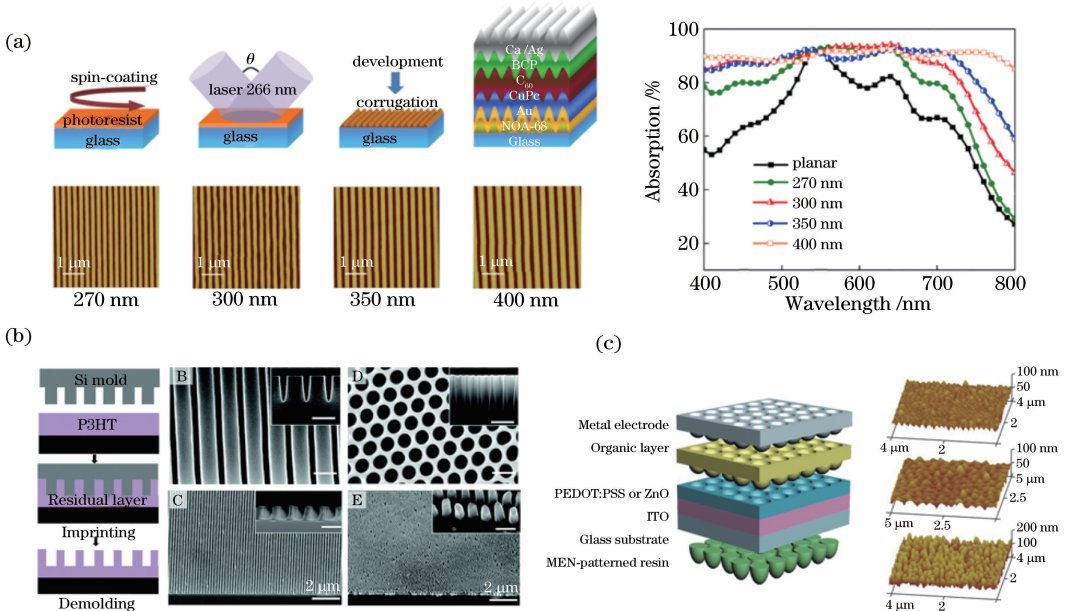


图 7 SPP 模式提高 OPVs 光吸收。(a)基于不同周期一维光栅的 OPVs 的制备工艺、微结构 AFM 照片及吸收光谱^[161]; (b) OPVs 中周期性等离子体微纳结构的 SEM 照片^[160]; (c) 双 MEN 结构提高 OPVs 中光吸收的示意图和 MEN 结构 AFM 照片^[166]

Fig. 7 Light trapping in OPVs enhanced by SPP mode. (a) Fabrication process, AFM images of microstructures, and absorption spectra of OPVs based on one-dimensional grating with various of periods^[161]; (b) SEM images of periodic micro/nano-structures in OPVs^[160]; (c) schematic of light trapping in OPVs enhanced by in-cell and out-cell MEN microstructures and AFM images of MEN microstructures^[166]

OPVs 获得了宽带光吸收增强,使得器件性能得到显著提高。

5.2 LSPR 效应

金属 NPs 由于工艺简单,且与 OPVs 的制备工艺有良好的兼容性,常被用于 OPVs 中以提高器件效率^[169-170]。利用等离子体近场耦合,在 OPVs 的有源层中植入金属 NPs,可以将入射光子能量耦合到 LSPR 中,从而提高 OPVs 的光吸收^[171]。金属 NPs 的材料、形状、尺寸、浓度、组分和在 OPVs 中植入位置对于激发 LSPR 频率和耦合效率起到关键作用。Liu 等^[172]利用 Au 纳米棒(ARNRs)将聚合

物 OPVs 的 PCE 从 5.75% 提高到 7.40%。Xu 等^[94]将 Au-Ag 合金 NPs 应用于 OPVs 中,通过改变合金 NPs 的组分摩尔比实现可调谐的 LSPR。Li 等^[149]利用金属 NPs 实现复合等离子体宽带共振吸收。他们在 P3HT:PCBM 有源层中植入不同形状的 Ag NPs,如图 8 所示,能激发宽带多阶等离子体共振效应,将器件的 J_{sc} 提高了 17.91%,PCE 提高了 19.44%。Yao 等^[173]通过将金属 NPs 嵌入到微腔结构 OPVs 的电子和空穴传输层中来诱导 LSPR 效应,这些嵌入到电荷传输层的 NPs 激发的 LSPR 效应和微腔共振效应相结合,从而实现宽带光吸收增强。

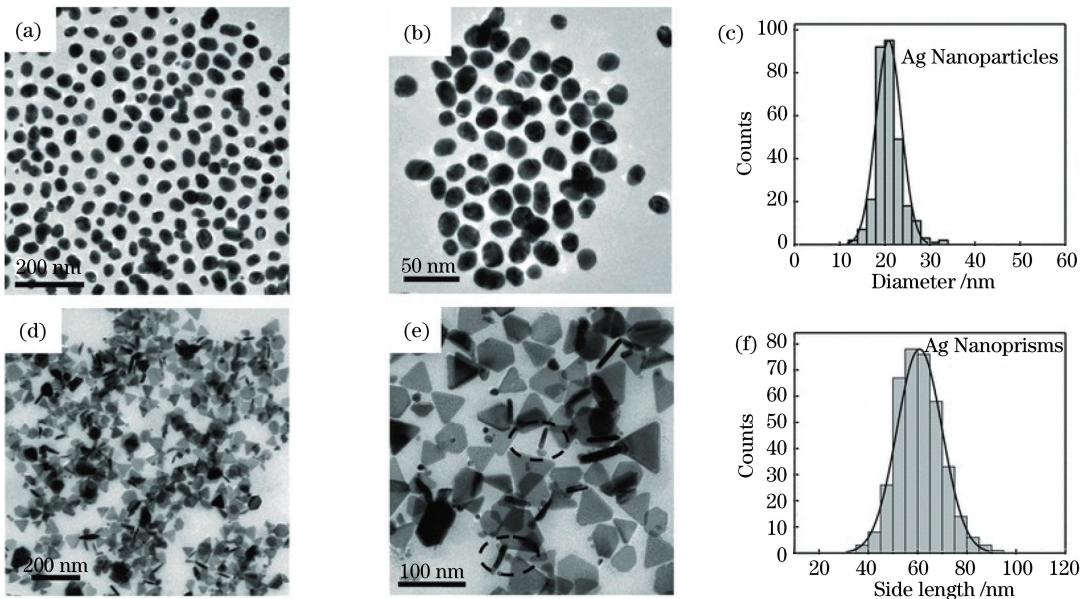


图 8 不同形状金属 Ag NPs 提高 OPVs 光吸收。(a)和(b)、(d)和(e)不同形状 Ag NPs 的 TEM 照片^[149];
(c)和(f) Ag NPs 尺寸统计分布^[149]

Fig. 8 Light trapping in OPVs enhanced by Ag NPs with different metal shapes. (a)(b)、(d)(e) TEM images of different Ag NPs^[149]; (c) (f) size-distribution histogram of Ag NPs^[149]

在有机材料中嵌入金属等离子体 NPs 也会导致激发态猝灭、非辐射衰减及载流子复合等问题,有可能抵消局域场增强带来的积极影响,降低 OPVs 的效率^[174-176]。将金属 NPs 封装在惰性包覆层内形成核-壳结构,使金属 NPs 与周围有机半导体材料分离,是提高 OPVs 效率的有效方法。Du 等^[177]研究了 Ag NPs 和超薄氧化膜包裹 Ag NPs 在 OPVs 中对器件性能的影响。由于激子复合和激发态猝灭,在基于 Ag NPs 的 OPVs 中发现光致发光猝灭和寿命较短的光生载流子。相反,在基于超薄氧化膜包裹 Ag NPs 的 OPVs 中观察到寿命较长的光生载流子、吸收光谱和光致发光光谱的增强。

金属 NPs 在 OPVs 中对载流子的转换和收集过程有积极的电学效应。Topp 等^[176]已经证明,在

OPVs 有源层中加入金属 NPs 可以增加电导率。Xie 等^[178]将 Au NPs 加入到有源层中,提高了空穴迁移率,获得了更好的电子与空穴平衡,增加了 OPVs 的 J_{sc} 和填充因子(FF)。此外,嵌入电极缓冲层的金属 NPs 也有利于电极从光活性层中提取载流子^[179]。

5.3 等离子体散射

将金属纳米结构置于光敏层之外,可以在 OPVs 内散射和捕获光子。嵌入吸收层前面的金属纳米结构提供一种远场效应来捕获入射光,由于等离子体光散射,具有高散射截面的金属纳米结构可以降低反射损失,增加了有效光程,从而提高光吸收效率^[180-182]。金属纳米结构的形状、环境、分布和大小对等离子体散射效率有一定的影响。Jung 等^[183]

将 Ag NPs 嵌入在 ITO 和 MoO₃ 界面,利用等离子体散射效应,使得 OPVs 的 PCE 提高了 18%。Se-Baek 等^[184]将 Ag 包裹 Au 的核-壳纳米晶结构加入到 OPVs 中,以改善等离子体散射,与基于 Au NPs 的器件相比,吸收增强了 2.2 倍。

位于吸收层后面的金属纳米结构同样可以起到有效散射的作用,能抑制散射光和入射光之间的相消干涉^[185-186]。Kakavelakis 等^[187]报道了 Au NPs 在 OPVs 中的等离子体背向散射效应,嵌入在电子传输层的 Au NPs 通过散射提高了光子俘获效率,并避免了反向散射造成的损失。此外,将金属 NPs 置于吸收层之后,也可抑制金属 NPs 潜在的吸收损耗。

5.4 双等离子体效应

周期性金属光栅和金属 NPs 在不同波段分别

激发 SPP 和 LSPR 共振,可以实现宽波段光学调控^[188-189]。Li 等^[190]设计了一种基于双等离子体纳米结构的倒置 OPVs,如图 9 所示,实现了宽带光吸收增强。该双等离子体纳米结构包含作为反射层的周期性纳米光栅电极和嵌入有源层 PBDTTT-C-T:PC71BM 中的 NPs。一方面,金属纳米光栅增加了界面面积,实现更高的 FF;另一方面,由于 SPP、LSPR 及其杂化模式的共同激发,器件的宽频带光吸收能力增强。将金属 NPs 与纳米光栅相结合,通过双等离子体效应来扩展和增强 OPVs 的光吸收。为进一步提高 OPVs 性能,将 Ag 光栅的周期优化为 600 nm,将 NPs 从原来的有源层转移到电子传输层,并采用 ZnO₂ 作为电子传递介质^[191],优化后器件的 PCE 达到 9.62%。

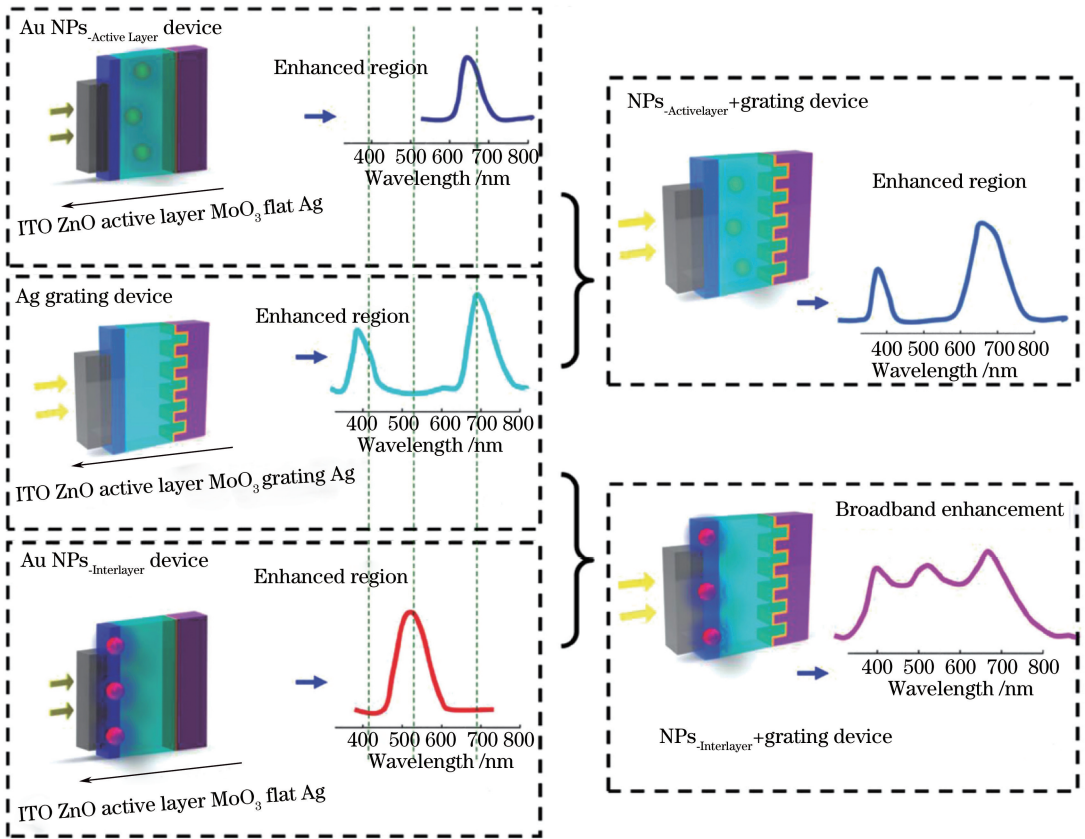


图 9 基于双等离子体纳米结构提高 OPVs 光吸收示意图^[191]

Fig. 9 Schematic of light trapping in OPVs enhanced by dual plasmonic nanostructures^[191]

Lee 等^[192]报道了一种复合等离子体微纳结构,如图 10 所示,通过热退火自组装技术结合 NIL 技术制备的复合等离子体微纳结构包含随机分布的纳米褶皱结

构和周期性光栅结构。将这种结构引入到 OPVs 中,LSPR 和 SPP 模式同时被激发,并且该图案化金属电极还可将入射光子散射到活性层中,增加了有效光程。

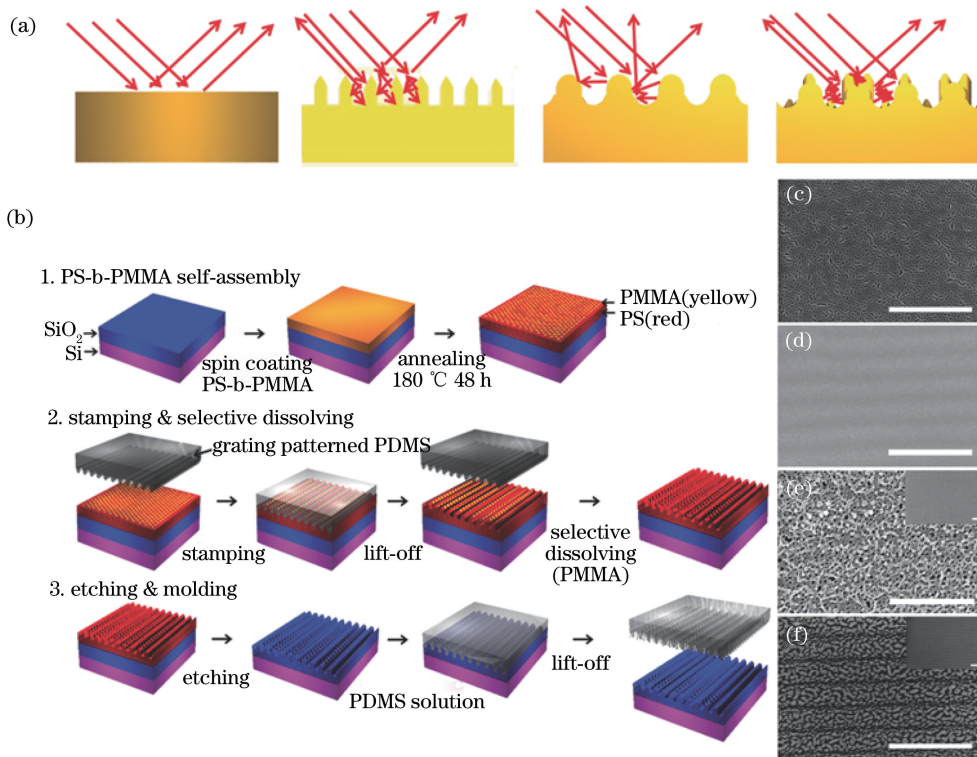


图 10 复合等离子体微纳结构提高 OPVs 光吸收。(a)复合等离子体微纳结构提高 OPVs 光吸收示意图^[192]；(b)复合等离子体微纳结构制备工艺流程图^[192]；(c)~(f)复合等离子体微纳结构的 SEM 照片(比例尺为 1 μm)^[192]

Fig. 10 Light trapping in OPVs enhanced by composite plasmonic micro/nano-structure. (a) Schematic of composite plasmonic micro/nano-structure improving light trapping in OPVs^[192] ; (b) flowchart of fabrication of composite plasmonic micro/nano-structure^[192] ; (c)-(f) SEM images of composite plasmonic micro/nano-structure (scalebar is 1 μm)^[192]

6 结论与展望

针对 OLEDs 存在非辐射模式及 OPVs 中光吸收不足的问题,通过在器件中引入等离子体亚波长结构,激发 SPP、LSPR、波导、微腔、塔姆态等模式耦合及彼此杂化,调控器件内部及外部的光学模态,能够提高器件的外量子效率。尽管有机光电器件的性能已经得到显著提高,并且已迈入商业化应用,但是其依旧存在一些问题。从器件性能改善的角度,同时满足宽波段、无视角效应及无偏振依赖的高效率光学调控方案和机理,依旧需要进一步研究;从制备工艺的角度,实现大面积、高效率、高精度的微纳结构加工技术,并且要与产业化制备有机光电器件工艺相兼容,仍然存在一定的难度;从实际应用的角度,柔性可穿戴及透明特性,是有机光电器件最为显著的优势,如何将等离子体微纳结构应用于柔性有机光电器件和透明有机光电器件中,需要从结构设计、制备工艺、材料选择等多方面考量,这将是应用等离子体结构调控有机光电器件中的光学模态,进一步改善器件性能的一个重要的研究方向。

参 考 文 献

- [1] Lin W Y, Yu Y, Peng X K, *et al.* Improvement of efficiency roll-off of yellow phosphorescent organic light-emitting devices by N-doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0323001.
林雯嫣, 喻叶, 彭雪康, 等. N 掺杂改善黄色磷光有机电致发光器件的效率滚降[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0323001.
- [2] Saxena K, Jain V K, Mehta D S. A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices [J]. *Optical Materials*, 2009, 32(1): 221-233.
- [3] Brütting W, Frischeisen J, Schmidt T D, *et al.* Device efficiency of organic light-emitting diodes: progress by improved light outcoupling[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2013, 210(1): 44-65.
- [4] Han J H, Moon J, Cho D H, *et al.* Luminescence enhancement of OLED lighting panels using a microlens array film [J]. *Journal of Information Display*, 2018, 19(4): 179-184.
- [5] Möller S, Forrest S R. Improved light out-coupling

- in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(5): 3324-3327.
- [6] Lim J, Oh S S, Kim D Y, *et al.* Enhanced out-coupling factor of microcavity organic light-emitting devices with irregular microlens array [J]. *Optics Express*, 2006, 14(14): 6564-6571.
- [7] Li Y F, Li F, Zhang J H, *et al.* Improved light extraction efficiency of white organic light-emitting devices by biomimetic antireflective surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(15): 153305.
- [8] Yamasaki T, Sumioka K, Tsutsui T. Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(10): 1243-1245.
- [9] Li F, Li X, Zhang J H, *et al.* Enhanced light extraction from organic light-emitting devices by using microcontact printed silica colloidal crystals [J]. *Organic Electronics*, 2007, 8(5): 635-639.
- [10] Chang H W, Lee J, Koh T W, *et al.* Bi-directional organic light-emitting diodes with nanoparticle-enhanced light outcoupling [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(6): 1079-1087.
- [11] Kim E, Cho H, Kim K, *et al.* A facile route to efficient, low-cost flexible organic light-emitting diodes: utilizing the high refractive index and built-in scattering properties of industrial-grade PEN substrates [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(9): 1624-1631.
- [12] Koh T W, Spechler J A, Lee K M, *et al.* Enhanced outcoupling in organic light-emitting diodes via a high-index contrast scattering layer [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(9): 1366-1372.
- [13] Mladenovski S, Neyts K, Pavicic D, *et al.* Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates [J]. *Optics Express*, 2009, 17(9): 7562-7570.
- [14] Nakamura T, Fujii H, Juni N, *et al.* Enhanced coupling of light from organic electroluminescent device using diffusive particle dispersed high refractive index resin substrate [J]. *Optical Review*, 2006, 13(2): 104-110.
- [15] Chang C H, Chang K Y, Lo Y J, *et al.* Fourfold power efficiency improvement in organic light-emitting devices using an embedded nanocomposite scattering layer [J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(6): 1073-1080.
- [16] Riedel D, Wehler T, Reusch T C G, *et al.* Polymer-based scattering layers for internal light extraction from organic light emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2016, 32: 27-33.
- [17] Do Y R, Kim Y C, Song Y W, *et al.* Enhanced light extraction from organic light-emitting diodes with 2D SiO₂/SiN_x photonic crystals [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1214-1218.
- [18] Kitamura M, Iwamoto S, Arakawa Y. Enhanced luminance efficiency of organic light-emitting diodes with two-dimensional photonic crystals [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(4S): 2844-2848.
- [19] Koo W H, Youn W, Zhu P F, *et al.* Light extraction of organic light emitting diodes by defective hexagonal-close-packed array [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(16): 3454-3459.
- [20] Kim Y C, Do Y R. Nanohole-templated organic light-emitting diodes fabricated using laser-interfering lithography: moth-eye lighting [J]. *Optics Express*, 2005, 13(5): 1598-1603.
- [21] Cho H J, Lee H N. OLED light outcoupling enhancement by extracting surface plasmon polariton energy [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, 601(1): 159-164.
- [22] Fuchs C, Will P A, Wiczorek M, *et al.* Enhanced light emission from top-emitting organic light-emitting diodes by optimizing surface plasmon polariton losses [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(24): 245306.
- [23] Shin J W, Cho D H, Moon J, *et al.* Random nanostructures as light extraction functionals for organic light-emitting diode applications [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(1): 196-202.
- [24] Feng J, Liu Y F, Bi Y G, *et al.* Light manipulation in organic light-emitting devices by integrating micro/nano patterns [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1600145.
- [25] Ahn S, Rourke D, Park W. Plasmonic nanostructures for organic photovoltaic devices [J]. *Journal of Optics*, 2016, 18(3): 033001.
- [26] Lim E L, Yap C C, Teridi M A M, *et al.* A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT:PCBM organic thin film solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2016, 36: 12-28.
- [27] Zhou N, López-Puente V, Wang Q, *et al.* Plasmon-enhanced light harvesting: applications in enhanced photocatalysis, photodynamic therapy and

- photovoltaics[J]. RSC Advances, 2015, 5(37): 29076-29097.
- [28] Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, *et al.* Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures[J]. Physical Review B, 1999, 59(23): 15346-15351.
- [29] Li W W, Hendriks K H, Roelofs W S C, *et al.* Efficient small bandgap polymer solar cells with high fill factors for 300 nm thick films[J]. Advanced Materials, 2013, 25(23): 3182-3186.
- [30] Li W T, Albrecht S, Yang L Q, *et al.* Mobility-controlled performance of thick solar cells based on fluorinated copolymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(44): 15566-15576.
- [31] Duché D, Drouard E, Simon J, *et al.* Light harvesting in organic solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(S1): S18-S25.
- [32] Ko S J, Choi H, Lee W, *et al.* Highly efficient plasmonic organic optoelectronic devices based on a conducting polymer electrode incorporated with silver nanoparticles[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(6): 1949-1955.
- [33] Feng L, Niu M S, Wen Z C, *et al.* Recent advances of plasmonic organic solar cells: photophysical investigations[J]. Polymers, 2018, 10(2): 123.
- [34] Chuan F G, Sun T Y, Cao F, *et al.* Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices[J]. Light: Science & Applications, 2014, 3(4): e161.
- [35] Bi Y G, Feng J, Ji J H, *et al.* Nanostructures induced light harvesting enhancement in organic photovoltaics[J]. Nanophotonics, 2017, 7(2): 371-391.
- [36] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. Nature, 2003, 424(6950): 824-830.
- [37] Koller D M, Hohenau A, Ditlbacher H, *et al.* Organic plasmon-emitting diode[J]. Nature Photonics, 2008, 2(11): 684-687.
- [38] Ozbay E. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions[J]. Science, 2006, 311(5758): 189-193.
- [39] Andrew P, Barnes W L. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons[J]. Science, 2004, 306(5698): 1002-1005.
- [40] Yu H K, Peng Y S, Yang Y, *et al.* Plasmon-enhanced light-matter interactions and applications[J]. npj Computational Materials, 2019, 5: 45.
- [41] Sreekanth K V, de Luca A, Strangi G. Experimental demonstration of surface and bulk plasmon polaritons in hypergratings[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3291.
- [42] Wang L, Wan X M, Gao R, *et al.* Preparation and characterization of nanoporous gold film based surface plasmon resonance sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(2): 0228002.
王丽, 万秀美, 高然, 等. 纳米多孔金膜表面等离子体共振传感器的制备与表征[J]. 光学学报, 2018, 38(2): 0228002.
- [43] Hobson P A, Wedge S, Wasey J A E, *et al.* Surface plasmon mediated emission from organic light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2002, 14(19): 1393-1396.
- [44] Görrn P, Sander M, Meyer J, *et al.* Towards see-through displays: fully transparent thin-film transistors driving transparent organic light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 738-741.
- [45] Gu G, Bulović V, Burrows P E, *et al.* Transparent organic light emitting devices[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(19): 2606-2608.
- [46] Meyer J, Winkler T, Hamwi S, *et al.* Transparent inverted organic light-emitting diodes with a tungsten oxide buffer layer[J]. Advanced Materials, 2008, 20(20): 3839-3843.
- [47] Helander M G, Wang Z B, Greiner M T, *et al.* Oxidized gold thin films: an effective material for high-performance flexible organic optoelectronics[J]. Advanced Materials, 2009, 22(18): 2037-2040.
- [48] Kuang P, Park J M, Leung W, *et al.* A new architecture for transparent electrodes: relieving the trade-off between electrical conductivity and optical transmittance[J]. Advanced Materials, 2011, 23(21): 2469-2473.
- [49] Giannattasio A, Wedge S, Barnes W L. Role of surface profiles in surface plasmon-polariton-mediated emission of light through a thin metal film[J]. Journal of Modern Optics, 2006, 53(4): 429-436.
- [50] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A. Nano-optics of surface plasmon polaritons[J]. Physics Reports, 2005, 408(3/4): 131-314.
- [51] Choi C S, Lee S M, Lim M S, *et al.* Improved light extraction efficiency in organic light emitting diodes with a perforated WO₃ hole injection layer fabricated

- by use of colloidal lithography[J]. *Optics Express*, 2012, 20(S2): A309-A317.
- [52] Hong K, Yu H K, Lee I, *et al.* Enhanced light out-coupling of organic light-emitting diodes: spontaneously formed nanofacet-structured MgO as a refractive index modulation layer [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(43): 4890-4894.
- [53] Gifford D K, Hall D G. Emission through one of two metal electrodes of an organic light-emitting diode via surface-plasmon cross coupling[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(23): 4315-4317.
- [54] Popov E K, Bonod N, Enoch S. Comparison of plasmon surface waves on shallow and deep metallic 1D and 2D gratings[J]. *Optics Express*, 2007, 15(7): 4224-4237.
- [55] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 205-213.
- [56] Hägglund C, Apell S P. Plasmonic near-field absorbers for ultrathin solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(10): 1275-1285.
- [57] Green M A, Pillai S. Harnessing plasmonics for solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(3): 130-132.
- [58] Ferry V E, Munday J N, Atwater H A. Design considerations for plasmonic photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(43): 4794-4808.
- [59] Gan Q Q, Bartoli F J, Kafafi Z H. Plasmonic-enhanced organic photovoltaics: breaking the 10% efficiency barrier[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2385-2396.
- [60] Tang Z, Tress W, Inganäs O. Light trapping in thin film organic solar cells [J]. *Materials Today*, 2014, 17(8): 389-396.
- [61] Spinelli P, Hebbink M, de Waele R, *et al.* Optical impedance matching using coupled plasmonic nanoparticle arrays[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(4): 1760-1765.
- [62] Schaadt D M, Feng B, Yu E T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6): 063106.
- [63] Stuart H R, Hall D G. Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metal island films[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(16): 2327-2329.
- [64] Catchpole K R, Polman A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(19): 191113.
- [65] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, *et al.* Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(9): 093103.
- [66] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, *et al.* Surface plasmon enhanced silicon solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(9): 093105.
- [67] Shen H H, Bienstman P, Maes B. Plasmonic absorption enhancement in organic solar cells with thin active layers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(7): 073109.
- [68] Berini P. Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width: bound modes of symmetric structures[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(15): 10484-10503.
- [69] Dionne J A, Sweatlock L A, Atwater H A, *et al.* Planar metal plasmon waveguides: frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(7): 075405.
- [70] Slooff L H, Veenstra S C, Kroon J M, *et al.* Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(14): 143506.
- [71] Abid M I, Wang L, Chen Q D, *et al.* Angle-multiplexed optical printing of biomimetic hierarchical 3D textures [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1600187.
- [72] Wu D, Wu S Z, Zhao S, *et al.* Rapid, controllable fabrication of regular complex microarchitectures by capillary assembly of micropillars and their application in selectively trapping/releasing microparticles[J]. *Small*, 2013, 9(5): 760-767.
- [73] Bai Y, Feng J, Liu Y F, *et al.* Outcoupling of trapped optical modes in organic light-emitting devices with one-step fabricated periodic corrugation by laser ablation[J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(11): 1927-1935.
- [74] Khang D Y, Yoon H, Lee H H. Room-temperature imprint lithography[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(10): 749-752.
- [75] Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(21): 3114-3116.

- [76] Chou S Y, Krauss P R, Zhang W, *et al.* Sub-10 nm imprint lithography and applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1997, 15(6): 2897-2904.
- [77] Malaquin L, Carcenac F, Vieu C, *et al.* Using polydimethylsiloxane as a thermocurable resist for a soft imprint lithography process[J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 61/62: 379-384.
- [78] Schiff H. Nanoimprint lithography: an old story in modern times? A review [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2008, 26(2): 458-480.
- [79] Chen Y F. Applications of nanoimprint lithography/hot embossing: a review [J]. *Applied Physics A*, 2015, 121(2): 451-465.
- [80] Liao W C, Hsu S L C. A novel liquid thermal polymerization resist for nanoimprint lithography with low shrinkage and high flowability[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(6): 065303.
- [81] Lu B R, Wan J, Shu Z, *et al.* Metallic and dielectric photonic crystals with chiral elements by combined nanoimprint and reversal lithography in SU-8[J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86(4/5/6): 619-621.
- [82] Wang X D, Chen Y F, Banu S, *et al.* High density patterns fabricated in SU-8 by UV curing nanoimprint [J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84: 872-876.
- [83] Gröning P, Schneuwly A, Schlapbach L, *et al.* "Self-thickness-limited" plasma polymerization of an ultrathin antiadhesive film [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1996, 14(6): 3043-3048.
- [84] Okayasu T, Zhang H L, Bucknall D G, *et al.* Spontaneous formation of ordered lateral patterns in polymer thin-film structures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(11): 1081-1088.
- [85] Koo W H, Jeong S M, Araoka F, *et al.* Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(4): 222-226.
- [86] Li P, Chu P, Koltsov K, *et al.* Spontaneous formation of highly ordered nanostructures: thermal instability and mode selection in surface-capped polymer films[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(23): 235302.
- [87] Sun Y K, Yi F S, Bi Y G, *et al.* Spontaneously formed random corrugations for efficient light extraction enhancement in flexible organic light-emitting devices[J]. *Organic Electronics*, 2019, 65: 91-95.
- [88] Bowden N, Huck W T S, Paul K E, *et al.* The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(17): 2557-2559.
- [89] Huck W T S, Bowden N, Onck P, *et al.* Ordering of spontaneously formed buckles on planar surfaces [J]. *Langmuir*, 2000, 16(7): 3497-3501.
- [90] Bowden N, Brittain S, Evans A G, *et al.* Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer [J]. *Nature*, 1998, 393(6681): 146-149.
- [91] Chen X, Jia B H, Zhang Y N, *et al.* Exceeding the limit of plasmonic light trapping in textured screen-printed solar cells using Al nanoparticles and wrinkle-like graphene sheets [J]. *Light: Science & Applications*, 2013, 2(8): e92.
- [92] Lee J S, Cho J, Lee C, *et al.* Layer-by-layer assembled charge-trap memory devices with adjustable electronic properties[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(12): 790-795.
- [93] Lu X X, Wang Y, Han X M, *et al.* Study on light extraction efficiency of enhanced OLED with nanopatterns[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(2): 022301.
- 卢小香, 王勇, 韩晓媚, 等. 纳米图形增强 OLED 出光效率研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(2): 022301.
- [94] Xu M, Feng J, Liu Y S, *et al.* Effective and tunable light trapping in bulk heterojunction organic solar cells by employing Au-Ag alloy nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(15): 153303.
- [95] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [96] Harada M, Asakura K, Toshima N. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold/palladium bimetallic clusters prepared by the successive reduction of hydrogen tetrachloroaurate (III) and palladium dichloride [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(19): 5103-5114.

- [97] Li Z Y, Wilcoxon J P, Yin F, *et al.* Structures and optical properties of 4-5 nm bimetallic AgAu nanoparticles[J]. *Faraday Discuss*, 2008, 138: 363-373.
- [98] Mallik K, Mandal M, Pradhan N, *et al.* Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of “core-shell” type structures[J]. *Nano Letters*, 2001, 1(6): 319-322.
- [99] Feng J, Okamoto T, Kawata S. Enhancement of electroluminescence through a two-dimensional corrugated metal film by grating-induced surface-plasmon cross coupling[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(17): 2302-2304.
- [100] Rubin S, Fainman Y. Nonlocal and nonlinear surface plasmon polaritons and optical spatial solitons induced by the thermocapillary effect[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120 (24): 243904.
- [101] Gifford D K, Hall D G. Extraordinary transmission of organic photoluminescence through an otherwise opaque metal layer via surface plasmon cross coupling[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80 (20): 3679-3681.
- [102] Matterson B J, Lupton J M, Safonov A F, *et al.* Increased efficiency and controlled light output from a microstructured light-emitting diode[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(2): 123-127.
- [103] Jin Y, Feng J, Zhang X L, *et al.* Solving efficiency-stability tradeoff in top-emitting organic light-emitting devices by employing periodically corrugated metallic cathode [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1187-1191.
- [104] Bi Y G, Feng J, Li Y F, *et al.* Enhanced efficiency of organic light-emitting devices with metallic electrodes by integrating periodically corrugated structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100 (5): 053304.
- [105] Henson J, DiMaria J, Paiella R. Influence of nanoparticle height on plasmonic resonance wavelength and electromagnetic field enhancement in two-dimensional arrays [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(9): 093111.
- [106] Okamoto T, Shinotsuka K. Improvement of light extraction efficiency and reduction of driving voltage in organic light emitting diodes using a plasmonic crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 093301.
- [107] Zhang X L, Song J F, Feng J, *et al.* Spectral engineering by flexible tunings of optical Tamm states and Fabry-Perot cavity resonance[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(21): 4382-4385.
- [108] Worthing P T, Barnes W L. Efficient coupling of surface plasmon polaritons to radiation using a bi-grating[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(19): 3035-3037.
- [109] Youn W, Lee J, Xu M F, *et al.* Corrugated sapphire substrates for organic light-emitting diode light extraction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 8974-8978.
- [110] Lee S M, Chae J S, Kim D Y, *et al.* Plasmonic nanomeshes as large-area, low-resistive transparent electrodes and their application to ITO-free organic light-emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(11): 3354-3361.
- [111] Bi Y G, Feng J, Liu Y S, *et al.* Surface plasmon-polariton mediated red emission from organic light-emitting devices based on metallic electrodes integrated with dual-periodic corrugation[J]. *Scientific Reports*, 2015, 4: 7108.
- [112] Park J W, Lee G H, Kwon Y Y, *et al.* Enhancement in light extraction efficiency of organic light emitting diodes using double-layered transparent conducting oxide structure[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(10): 2178-2183.
- [113] Kim J B, Lee J H, Moon C K, *et al.* Highly enhanced light extraction from surface plasmonic loss minimized organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(26): 3571-3577.
- [114] Bi Y G, Feng J, Li Y F, *et al.* Broadband light extraction from white organic light-emitting devices by employing corrugated metallic electrodes with dual periodicity[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (48): 6969-6974.
- [115] Bocksrocker T, Hoffmann J, Eschenbaum C, *et al.* Micro-spherically textured organic light emitting diodes: a simple way towards highly increased light extraction[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(1): 396-401.
- [116] Shin S J, Park T H, Choi J H, *et al.* Improvement of light out-coupling in organic light-emitting diodes by printed nanosized random texture layer [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(1): 187-192.
- [117] Kim J Y, Kim W H, Kim D H, *et al.* Investigation of voltage reduction in nanostructure-embedded organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(1): 260-265.

- [118] Moon J, Kim E, Park S K, *et al.* Organic wrinkles for energy efficient organic light emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2015, 26: 273-278.
- [119] Koo W H, Boo S, Jeong S M, *et al.* Controlling bucking structure by UV/ozone treatment for light extraction from organic light emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(7): 1177-1183.
- [120] Kim J W, Jang J H, Oh M C, *et al.* FDTD analysis of the light extraction efficiency of OLEDs with a random scattering layer[J]. *Optics Express*, 2014, 22(1): 498-507.
- [121] Kim Y H, Lee J, Kim W M, *et al.* We want our photons back: simple nanostructures for white organic light-emitting diode outcoupling [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (17): 2553-2559.
- [122] Ji W, Zhao H F, Yang H G, *et al.* Effect of coupling between excitons and gold nanoparticle surface plasmons on emission behavior of phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2015, 22: 154-159.
- [123] Zhang D D, Wang R, Ma Y Y, *et al.* Realizing both improved luminance and stability in organic light-emitting devices based on a solution-processed inter-layer composed of MoO_x and Au nanoparticles mixture [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15 (4): 961-967.
- [124] Sung H, Lee J, Han K, *et al.* Controlled positioning of metal nanoparticles in an organic light-emitting device for enhanced quantum efficiency[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(2): 491-499.
- [125] Kumar A, Srivastava R, Tyagi P, *et al.* Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(1): 159-165.
- [126] Xiao Y, Yang J P, Cheng P P, *et al.* Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100 (1): 013308.
- [127] Riedel B, Hauss J, Geyer U, *et al.* Enhancing outcoupling efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting diodes via nanostructured high index layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96 (24): 243302.
- [128] Heo M, Cho H, Jung J W, *et al.* High-performance organic optoelectronic devices enhanced by surface plasmon resonance[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(47): 5689-5693.
- [129] Deng L L, Zhou Z J, Yu T Y, *et al.* Investigation of the localized surface plasmon resonance of Ag@SiO₂ core-shell nanocubes and its application in high-performance blue organic light-emitting diodes[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(38): 385205.
- [130] Cao Y, Wang N N, Tian H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [131] Jordan R H, Dodabalapur A, Slusher R E. Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(14): 1997-1999.
- [132] Agrawal M, Sun Y R, Forrest S R, *et al.* Enhanced outcoupling from organic light-emitting diodes using aperiodic dielectric mirrors[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(24): 241112.
- [133] Leem D S, Kim S Y, Lee J H, *et al.* High efficiency *p-i-n* top-emitting organic light-emitting diodes with a nearly Lambertian emission pattern [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106 (6): 063114.
- [134] Ji W, Zhang L T, Zhang T, *et al.* Top-emitting white organic light-emitting devices with a one-dimensional metallic-dielectric photonic crystal anode[J]. *Optics Letters*, 2009, 34 (18): 2703-2705.
- [135] Schwab T, Schubert S, Müller-Meskamp L, *et al.* Eliminating micro-cavity effects in white top-emitting OLEDs by ultra-thin metallic top electrodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(12): 921-925.
- [136] Thomschke M, Nitsche R, Furno M, *et al.* Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(8): 083303.
- [137] Wrzesniewski E, Eom S H, Cao W R, *et al.* Enhancing light extraction in top-emitting organic light-emitting devices using molded transparent polymer microlens arrays[J]. *Small*, 2012, 8(17): 2647-2651.
- [138] Yang C J, Liu S H, Hsieh H H, *et al.* Microcavity top-emitting organic light-emitting devices integrated with microlens arrays: simultaneous

- enhancement of quantum efficiency, cd/A efficiency, color performances, and image resolution [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(25): 253508.
- [139] Thomschke M, Reineke S, Lüssem B, *et al.* Highly efficient white top-emitting organic light-emitting diodes comprising laminated microlens films[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 424-428.
- [140] Zhang X L, Feng J, Han X C, *et al.* Hybrid Tamm plasmon-polariton/microcavity modes for white top-emitting organic light-emitting devices[J]. *Optica*, 2015, 2(6): 579-584.
- [141] Liu Y F, Feng J, Bi Y G, *et al.* Omnidirectional emission from top-emitting organic light-emitting devices with microstructured cavity[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(2): 124-126.
- [142] Liu Y F, Feng J, Yin D, *et al.* Viewing-angle independence of white emission from microcavity top-emitting organic light-emitting devices with periodically and gradually changed cavity length[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(6): 1597-1601.
- [143] Huh J W, Shin J W, Cho D H, *et al.* A randomly nano-structured scattering layer for transparent organic light emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(18): 10727-10733.
- [144] Freitag P, Reineke S, Olthof S, *et al.* White top-emitting organic light-emitting diodes with forward directed emission and high color quality[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(10): 1676-1682.
- [145] Baba A, Aoki N, Shinbo K, *et al.* Grating-coupled surface plasmon enhanced short-circuit current in organic thin-film photovoltaic cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(6): 2080-2084.
- [146] Khan I, Keshmiri H, Kolb F, *et al.* Multidiffractive broadband plasmonic absorber[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(3): 435-443.
- [147] Tumbleston J R, Gadisa A, Liu Y C, *et al.* Modifications in morphology resulting from nanoimprinting bulk heterojunction blends for light trapping organic solar cell designs[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(16): 8225-8230.
- [148] Shahin S, Gangopadhyay P, Norwood R A. Ultrathin organic bulk heterojunction solar cells: plasmon enhanced performance using Au nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(5): 053109.
- [149] Li X H, Choy W C H, Lu H F, *et al.* Efficiency enhancement of organic solar cells by using shape-dependent broadband plasmonic absorption in metallic nanoparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(21): 2728-2735.
- [150] Chen M C, Yang Y L, Chen S W, *et al.* Self-assembled monolayer immobilized gold nanoparticles for plasmonic effects in small molecule organic photovoltaic [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 511-517.
- [151] Li X, Hu Y F, Deng Z B, *et al.* Efficiency improvement of polymer solar cells with random micro-nanostructured back electrode formed by active layer self-aggregation[J]. *Organic Electronics*, 2017, 41: 362-368.
- [152] Reilly III T H, van de Lagemaat J, Tenent R C, *et al.* Surface-plasmon enhanced transparent electrodes in organic photovoltaics [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(24): 243304.
- [153] Ostfeld A E, Pacifici D. Plasmonic concentrators for enhanced light absorption in ultrathin film organic photovoltaics[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(11): 113112.
- [154] Lan W X, Cui Y X, Yang Q Y, *et al.* Broadband light absorption enhancement in moth's eye nanostructured organic solar cells[J]. *AIP Advances*, 2015, 5(5): 057164.
- [155] Chen J D, Zhou L, Ou Q D, *et al.* Enhanced light harvesting in organic solar cells featuring a biomimetic active layer and a self-cleaning antireflective coating[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(9): 1301777.
- [156] Leem J W, Kim S, Park C, *et al.* Strong photocurrent enhancements in plasmonic organic photovoltaics by biomimetic nanoarchitectures with efficient light harvesting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(12): 6706-6715.
- [157] Kim C, Shtein M, Forrest S R. Nanolithography based on patterned metal transfer and its application to organic electronic devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(21): 4051-4053.
- [158] Lee S, In S, Mason D R, *et al.* Incorporation of nanovoids into metallic gratings for broadband plasmonic organic solar cells[J]. *Optics Express*, 2013, 21(4): 4055-4060.
- [159] de Oliveira Hansen R M, Liu Y H, Madsen M, *et al.* Flexible organic solar cells including efficiency enhancing grating structures[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(14): 145301.
- [160] Aryal M, Trivedi K, Hu W. Nano-confinement

- induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(10): 3085-3090.
- [161] Jin Y, Feng J, Zhang X L, *et al.* Surface-plasmon enhanced absorption in organic solar cells by employing a periodically corrugated metallic electrode[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(16): 163303.
- [162] Park S, Heo S W, Lee W, *et al.* Self-powered ultra-flexible electronics via nano-grating-patterned organic photovoltaics[J]. *Nature*, 2018, 561(7724): 516-521.
- [163] Chueh C C, Crump M, Jen A K Y. Optical enhancement via electrode designs for high-performance polymer solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(3): 321-340.
- [164] Bi Y G, Feng J, Chen Y, *et al.* Dual-periodic-corrugation-induced broadband light absorption enhancement in organic solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2015, 27: 167-172.
- [165] In S, Park N. Inverted ultrathin organic solar cells with a quasi-grating structure for efficient carrier collection and dip-less visible optical absorption[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21784.
- [166] Zhou L, Ou Q D, Chen J D, *et al.* Light manipulation for organic optoelectronics using bio-inspired moth's eye nanostructures[J]. *Scientific Reports*, 2015, 4: 4040.
- [167] Cho S, Kim K D, Heo J, *et al.* Role of additional PCBM layer between ZnO and photoactive layers in inverted bulk-heterojunction solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2015, 4: 4306.
- [168] Chen J D, Cui C, Li Y Q, *et al.* Single-junction polymer solar cells exceeding 10% power conversion efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(6): 1035-1041.
- [169] Fan G Q, Zhuo Q Q, Zhu J J, *et al.* Plasmonic-enhanced polymer solar cells incorporating solution-processable Au nanoparticle-adhered graphene oxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(31): 15614-15619.
- [170] Yang Y G, Feng S L, Li M, *et al.* Structure, optical absorption, and performance of organic solar cells improved by gold nanoparticles in buffer layers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(44): 24430-24437.
- [171] Karabchevsky A, Mosayyebi A, Kavokin A V. Tuning the chemiluminescence of a luminol flow using plasmonic nanoparticles[J]. *Light: Science & Applications*, 2016, 5(11): e16164.
- [172] Liu C Y, Zhao C Y, Zhang X L, *et al.* Unique gold nanorods embedded active layer enabling strong plasmonic effect to improve the performance of polymer photovoltaic devices [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(11): 6198-6205.
- [173] Yao K, Xin X K, Chueh C C, *et al.* Enhanced light-harvesting by integrating synergetic microcavity and plasmonic effects for high-performance ITO-free flexible polymer solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 567-574.
- [174] Liu H J, Goh W P, Leung M Y, *et al.* Effect of nanoparticle stabilizing ligands and ligand-capped gold nanoparticles in polymer solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 96: 302-306.
- [175] Xue M, Li L, Tremolet de Villers B J, *et al.* Charge-carrier dynamics in hybrid plasmonic organic solar cells with Ag nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(25): 253302.
- [176] Topp K, Borchert H, Johnen F, *et al.* Impact of the incorporation of Au nanoparticles into polymer/fullerene solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(11): 3981-3989.
- [177] Du P, Jing P T, Li D, *et al.* Plasmonic Ag@Oxide nanoprisms for enhanced performance of organic solar cells[J]. *Small*, 2015, 11(20): 2454-2462.
- [178] Xie F X, Choy W C H, Wang C C D, *et al.* Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(15): 153304.
- [179] Fung D D S, Qiao L F, Choy W C H, *et al.* Optical and electrical properties of efficiency enhanced polymer solar cells with Au nanoparticles in a PEDOT-PSS layer [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(41): 16349-16356.
- [180] Segal-Peretz T, Sorias O, Moshonov M, *et al.* Plasmonic nanoparticle incorporation into inverted hybrid organic-inorganic solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2015, 23: 144-150.
- [181] Lin W K, Su S H, Ma C K, *et al.* Enhancing conversion efficiency of inverted organic solar cells using Ag nanoparticles and long wavelength absorbing tin (II) phthalocyanine [J]. *Organic Electronics*, 2016, 29: 94-98.

- [182] Baek S W, Noh J, Lee C H, *et al.* Plasmonic forward scattering effect in organic solar cells: a powerful optical engineering method [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1726.
- [183] Jung K, Song H J, Lee G, *et al.* Plasmonic organic solar cells employing nanobump assembly via aerosol-derived nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2590-2601.
- [184] Baek S W, Park G, Noh J, *et al.* Au@Ag core-shell nanocubes for efficient plasmonic light scattering effect in low bandgap organic solar cells [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3302-3312.
- [185] Beck F J, Mokkaṡpati S, Polman A, *et al.* Asymmetry in photocurrent enhancement by plasmonic nanoparticle arrays located on the front or on the rear of solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(3): 033113.
- [186] Cheng P P, Ma G F, Li J, *et al.* Plasmonic backscattering enhancement for inverted polymer solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(42): 22781-22787.
- [187] Kakavelakis G, Vangelidis I, Heuer-Jungemann A, *et al.* Plasmonic backscattering effect in high-efficient organic photovoltaic devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(2): 1501640.
- [188] Gu Y, Zhang D D, Ou Q D, *et al.* Light extraction enhancement in organic light-emitting diodes based on localized surface plasmon and light scattering double-effect [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(28): 4319-4326.
- [189] Yates C J, Samuel I D W, Burn P L, *et al.* Surface plasmon-polariton mediated emission from phosphorescent dendrimer light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16): 161105.
- [190] Li X H, Choy W C H, Huo L J, *et al.* Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(22): 3046-3052.
- [191] Li X H, Ren X G, Xie F X, *et al.* High-performance organic solar cells with broadband absorption enhancement and reliable reproducibility enabled by collective plasmonic effects [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(9): 1220-1231.
- [192] Lee Y H, Lee T K, Song I, *et al.* Boosting the performance of organic optoelectronic devices using multiple-patterned plasmonic nanostructures [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(25): 4976-4982.