

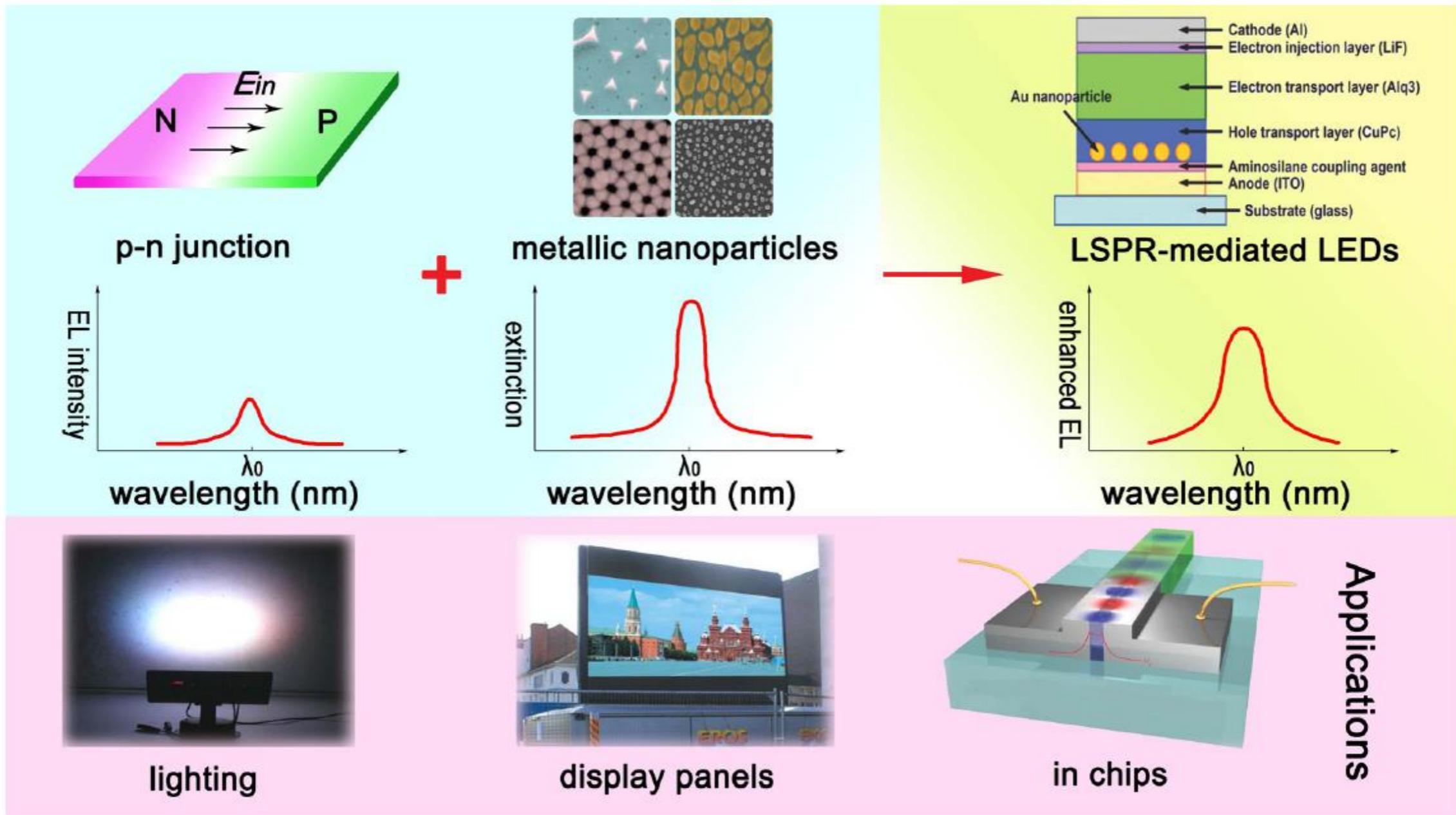
플라즈모닉의 발광다이오드 응용

정미 (중앙대학교 신기능 이미징 연구소)

- 발광 다이오드 (Light Emitting Diode :LED)는 친환경적이고 에너지 절감이라는 두 가지를 만족하는 녹색기술로서 디스플레이 산업뿐만 아니라 의료, 농수산, 환경, 통신 및 자동차등의 다양한 분야에서 활용되고 있다.
- 의료분야에서 LED 기반의 광 치료 및 환자의 생체리듬에 부합하는 조명, 수술용 내시경 조명기술, 환경 분야에서 공기와 물의 살균, 탈취, 폐수 처리 등에 LED적용하여 대기오염 방지, 수질 및 미생물 살균기술, 농·생명 LED 융합기술로 LED 광원을 이용한 식물생장, 해충방제, 수산 및 조류생산, 축사환경 개선, 혈액순환 촉진, 수산 바이오 인공양식 융복합 조명기술, 자동차와 통신 분야에서 센서 및 통신 기술을 이용한 인지·복합형 전조등 제조기술, 국방분야의 표적을 탐지/식별/추적하는 실시간 네트워크 시스템, 근거리 통신, 산업용 LED 융복합 기술로 반도체 노광기, 프린터기 등 다양한 분야에 응용할 수 있는 유망 미래기술 이다.
- 발광 다이오드 (Light Emitting Diode :LED)는 전기를 빛으로 변환하는 소자이다. LED 효율을 높이기 위하여 적용되고 있는 다양한 기술 등 중에서 외부로 빛을 방출하는 광추출 효율을 증가시키기 위해 LED의 표면에 나노패턴을 형성하여 빛의 이동경로를 변화시킴으로써 기존의 LED와 비교하여 광추출이 높은 LED를 개발할 수 있는 나노패턴 형성 기술에 대한 연구가 진행되었고[1], 최근에 금속 나노구조를 LED의 구조안에 넣어 빛과 상호작용에 의해 발생하는 금속의 플라즈모닉 특성을 활용하여 LED의 효율을 높이려는 연구가 진행되고 있다[2-4].
- 유기발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED)의 성능을 개선시키기 위하여 홀 주입 층에 Au입자를 넣은 OLED의 특성이 연구되었고, ITO 양극기판위에 Ag 나노배열을 제조하여 그 위에 박막형태의 유기물 반도체박막을 홀 주입 층, 홀 수송 층, 발광 층, 전자수송 층, 전자 주입 층 등을 적층하여 금속입자의 플라즈모닉 효과를 OLED의 효율개선에 활용하려는 연구들이 진행되고 있다[5,6]. 또한, 금속나노입자가 자발 (spontaneous) 발광을 증가시키고, 금속나노입자주위의 국소 전기장이 전자와 홀의 포획(capture)을 위한 단면적을 증가시켜 금속나노 입자에 의한 여기자 재결합(Exciton recombination) 확률이 증가, 금속나노입자의 존재에 의한 국소전기장 변화에 의한 포톤의 방출(out-coupling) 증가 등에 다양한 연구가 진행되고있다[7-9].
- 본고에서는 금속나노구조의 플라즈모닉효과를 발광다이오드(LED)와 유기발광다이오드(OLED)에 응용한 연구 결과에 대하여 간략히 살펴보고자 한다.

1. 발광다이오드(Light Emitting Diode)

발광 다이오드 (Light Emitting Diode :LED)는 전기를 빛으로 변환하는 소자이다. LED는 화합물 반도체를 빛의 광원으로 사용하여 반도체 단자에 전류를 흘려서 P-N접합부근이나 활성층에서 전자와 홀의 결합에 의해 빛을 방출하는 초경량소자로 구동전력이 적게 들어 전력절감이 탁월하며 유리전극, 필라멘트, 수은등을 사용하지 않아 환경을 오염시키지 않는 광원으로 각광을 받고 있다. 금속나노입자의 플라즈모닉을 활용하여 발광 효율을 높이기 위한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.



Noble metallic NP layer deposited on or within a conventional LED to enhance efficiency of device. This new class of LEDs can be used in various compelling applications.

2. InGaN/GaN LED with Ag nanoparticles

Ag나노 입자를 n-GaN 층과 다중양자우물(multiple quantum well) 사이에 넣은 LED를 제작하여 양자우물과 표면플라즈몬(surface plasmons) 결합을 통한 발광효율의 증가를 검증했다. 그림1은 은나노 입자를 삽입한 InGaN/GaN LED의 모식도를 보여준다. Ag 나노 입자를 n-GaN 층위에 증착한 후 열처리 전과 후의 AFM 이미지를 그림 2에서 보여준다. 그림3은 Ag 나노 입자를 갖는 InGaN/GaN LED의 I-V곡선과 광출력전력(optical output power)의 그래프를 보여준다. Ag 나노입자가 있는 LED소자의 광출력 전력이 32.2%로 증가되었다.

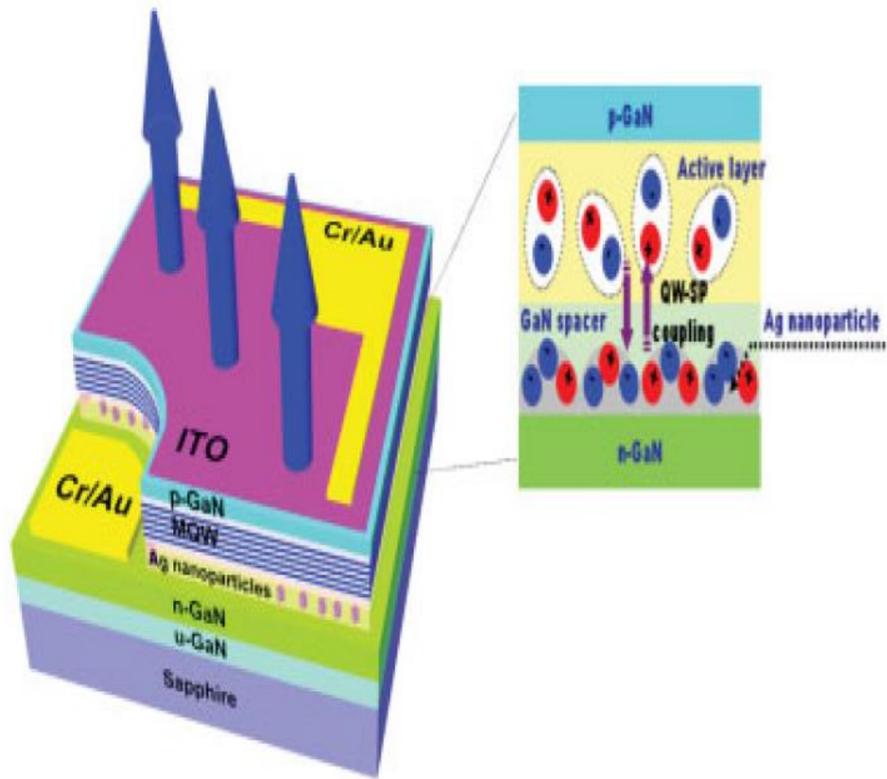


Fig.1. Schematic 3D representation of an InGaN/GaN LED with embedded Ag nanoparticles.

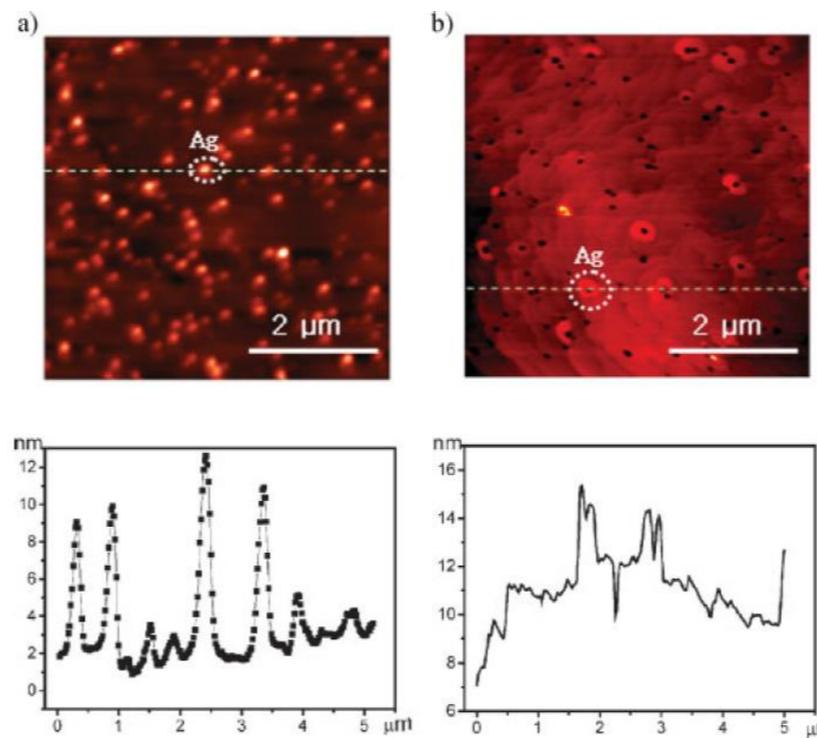


Fig.2.(a) Atomic force microscopy (AFM) image of Ag nanoparticles deposited on a n-GaN layer before annealing. b) AFM image of Ag nanoparticles deposited on a n-GaN layer after annealing. The annealing process was carried out at a temperature of 750 °C for 10 min in a metal-organic chemical vapor deposition growth chamber.

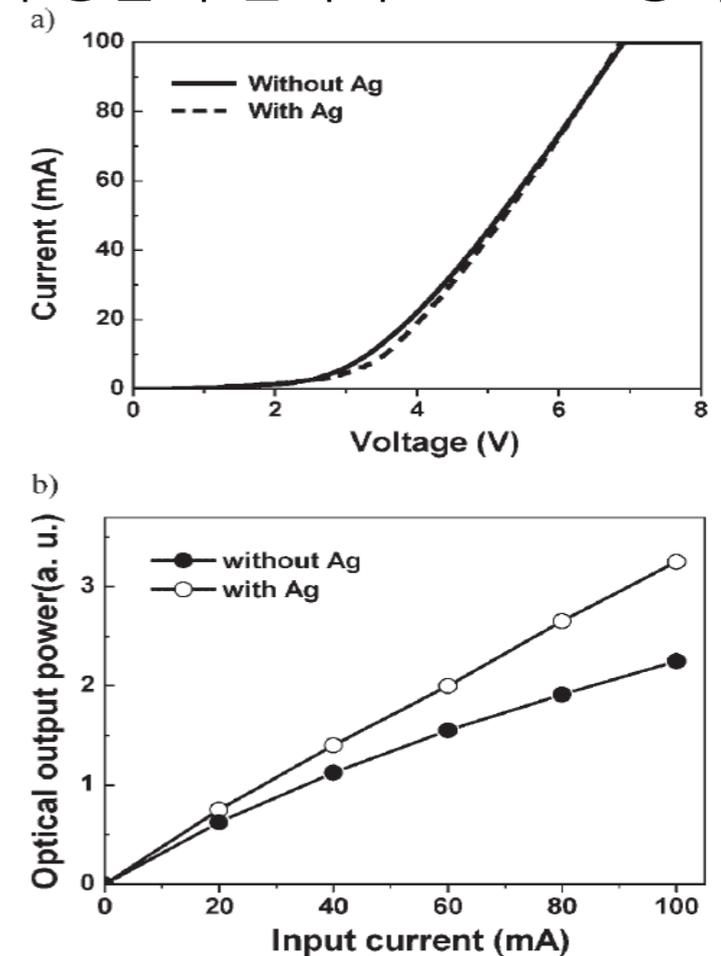


Fig.3. (a) I-V characteristic of InGaN/GaN MQW LEDs with Ag nano-particles (dashed line) and without Ag nanoparticles (solid line). b) Optical output power (L-I characteristic) of InGaN/GaN MQW LEDs with Ag nanoparticles (white-dotted line) and without Ag nanoparticles (black-dotted line).

3. InGN/GaN LED with Au nanoparticles

표면 플라즈몬이 녹색발광다이오드의 광학특성을 증가시킨다. 그림 1은 Au 나노입자가 p-GaN의 LED에 둘러싸여 있는 모식도를 보여준다. Au 나노입자의 국소표면 플라즈몬과 다중양자우물에서 엑시톤(exiton)사이의 공명결합에 의해 자발발광률(spontaneous emission rate)의 증가에 의해 Au 나노입자가 들어있는 LED의 광학적 특성이 개선됨을 전기 발광(EL)과 광루미네선스(photoluminescence, PL)의 측정을 통하여 확인하였다. 그림2(a)는 Au 나노입자가 있는 LED의 PL강도가 훨씬 높음을 보여준다. 그림2(b)는 p-GaN의 LED에 들어 있는 Au 나노입자의 소멸(extinction)스펙트럼을 보여주고, 그림2(c)는 저온 PL스펙트라 측정을 통해, Au 나노입자를 가지고 있는 LED의 유효엑시톤 수명(lifetime)은 30 ns, Au 나노입자가 없는 LED의 유효엑시톤 수명은 51.3 ns로, Au 나노입자를 가지고 있는 LED가 빠른 붕괴시간(decay time)을 갖고, 이러한 결과는 Au 나노입자의 국소표면플라즈몬과 다중 양자우물의 결합에 의한다. 녹색발광다이오드의 출력전력을 측정한 결과, Au 나노입자를 가지고 있는 LED소자의 광출력 전력 (optical output power)이 85%로 증가되었다.

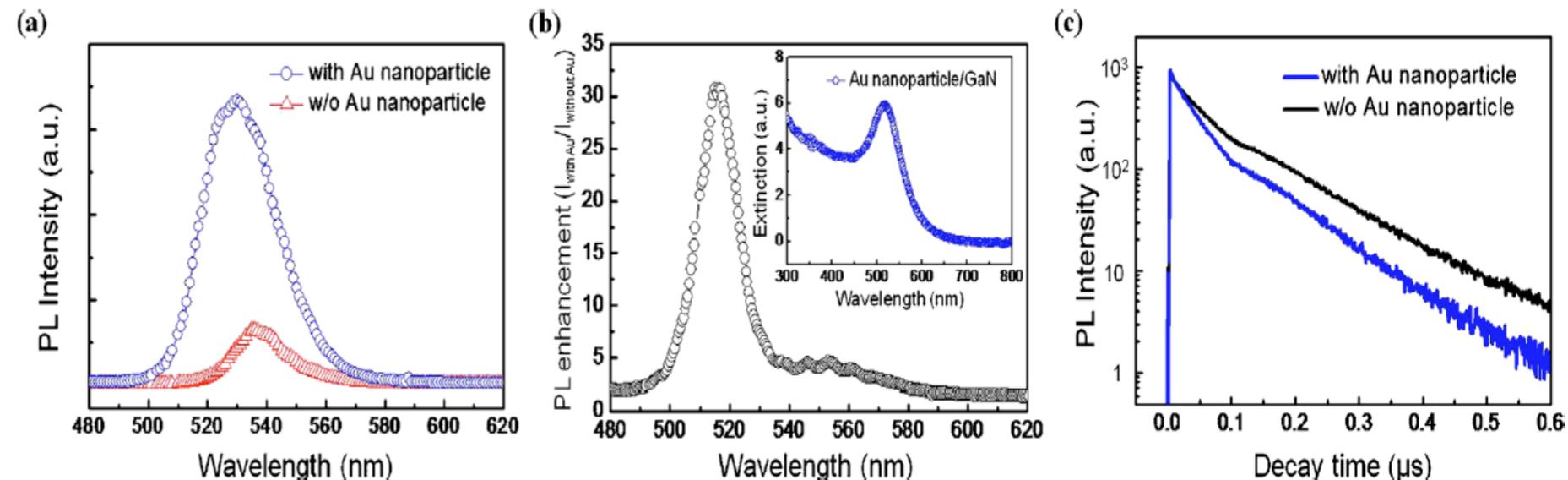
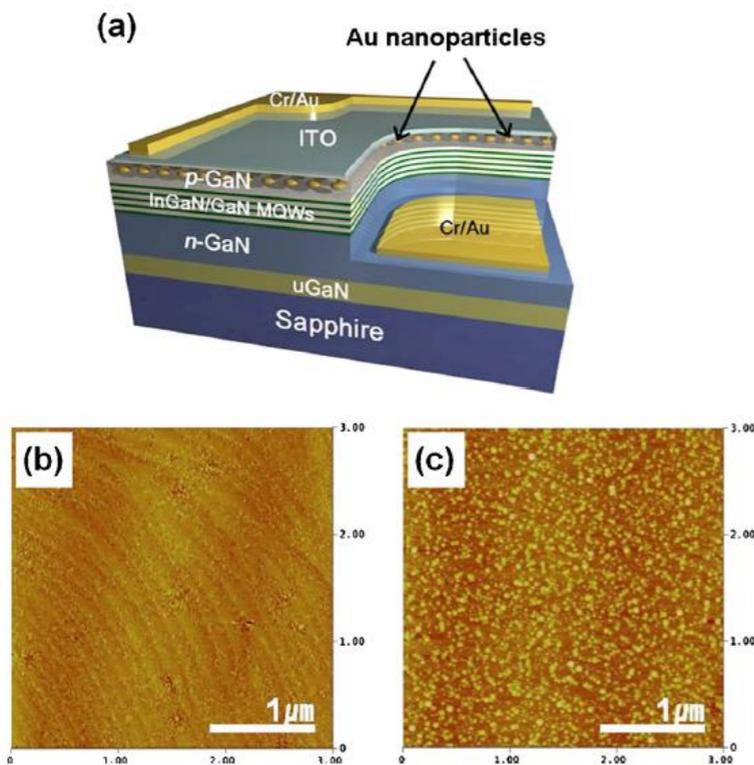


Fig.2. (a) Room temperature PL spectra of InGaN/GaN MQW LEDs with and without Au nanoparticles. (b) The wavelength-dependent PL enhancement of InGaN/GaN MQW LEDs. The inset shows extinction spectrum of Au nanoparticles embedded in p-GaN layer. (c) TR-PL spectra of InGaN/GaN MQW LEDs with and without Au nanoparticles at 10 K.

4. OLED with Au nanoparticles

OLED에서 Au 나노입자를 홀주입 층에 주입하여 표면플라즈몬에 의하여 전기발광(electroluminescence, EL)의 증가를 보였다. 그림1은 홀주입 층에 Au 나노입자를 주입한 구조와 TEM 사진을 보여준다. 그림 2(a)는 Au 나노입자가 들어 있는 OLED소자의 홀 주입효율이 Au 나노입자가 없는 OLED소자와 거의 비슷하여 Au 나노입자의 유무와 상관없이 전기적 특성은 거의 비슷하였다. 그림 2(b)는 전기발광 강도가 Au입자가 없는 발광소자보다 25% 증가되어, 광 소자특성이 Au 나노입자에 의해 유도된 플라즈모닉 근접장 효과에 의해 자발발광률(spontaneous emission rate)이 증가 됨을 시분해 광루미네선스 분광법(Time-resolved photoluminescence spectroscopy)에 의해 연구되었다.

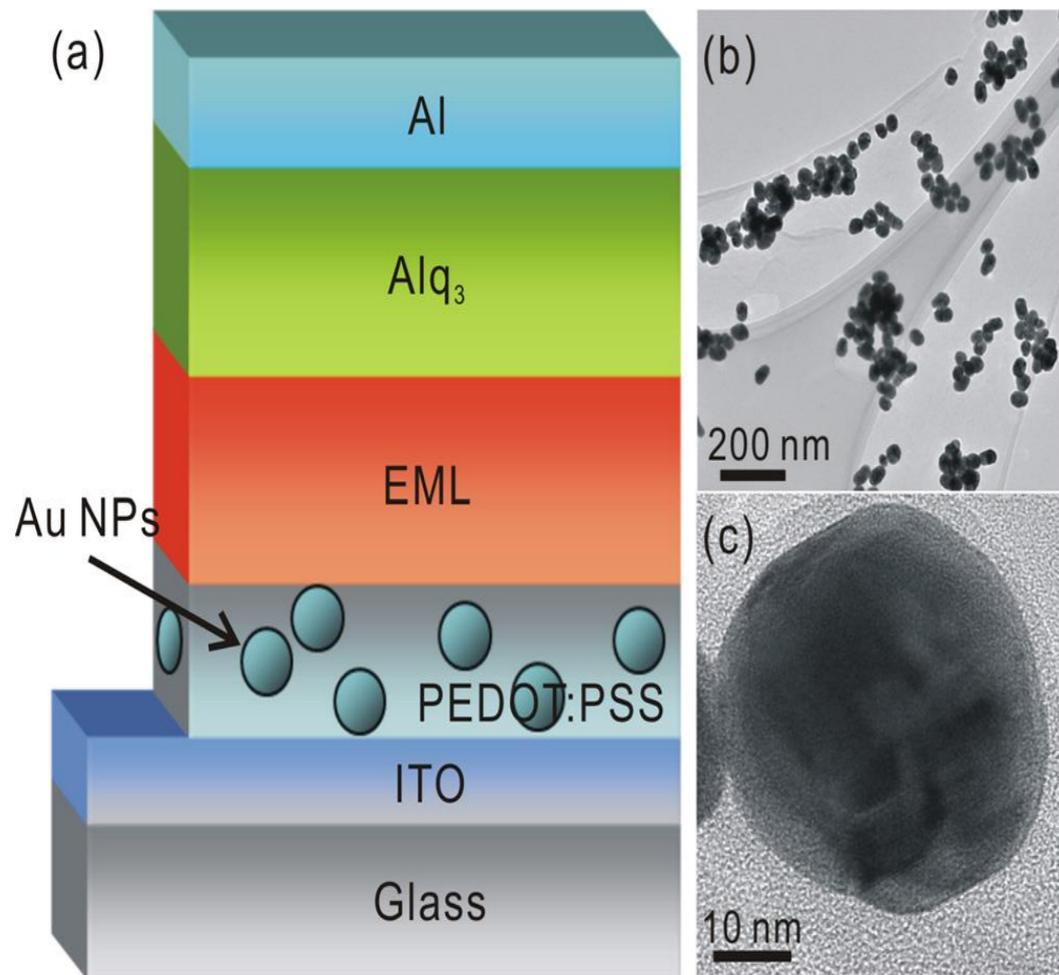


Fig.1. (Color online) (a) Schematic device structure of an OLED incorporating Au NPs in the PEDOT:PSS layer. (b) TEM and (c) high-resolution TEM images of the synthesized Au NPs.

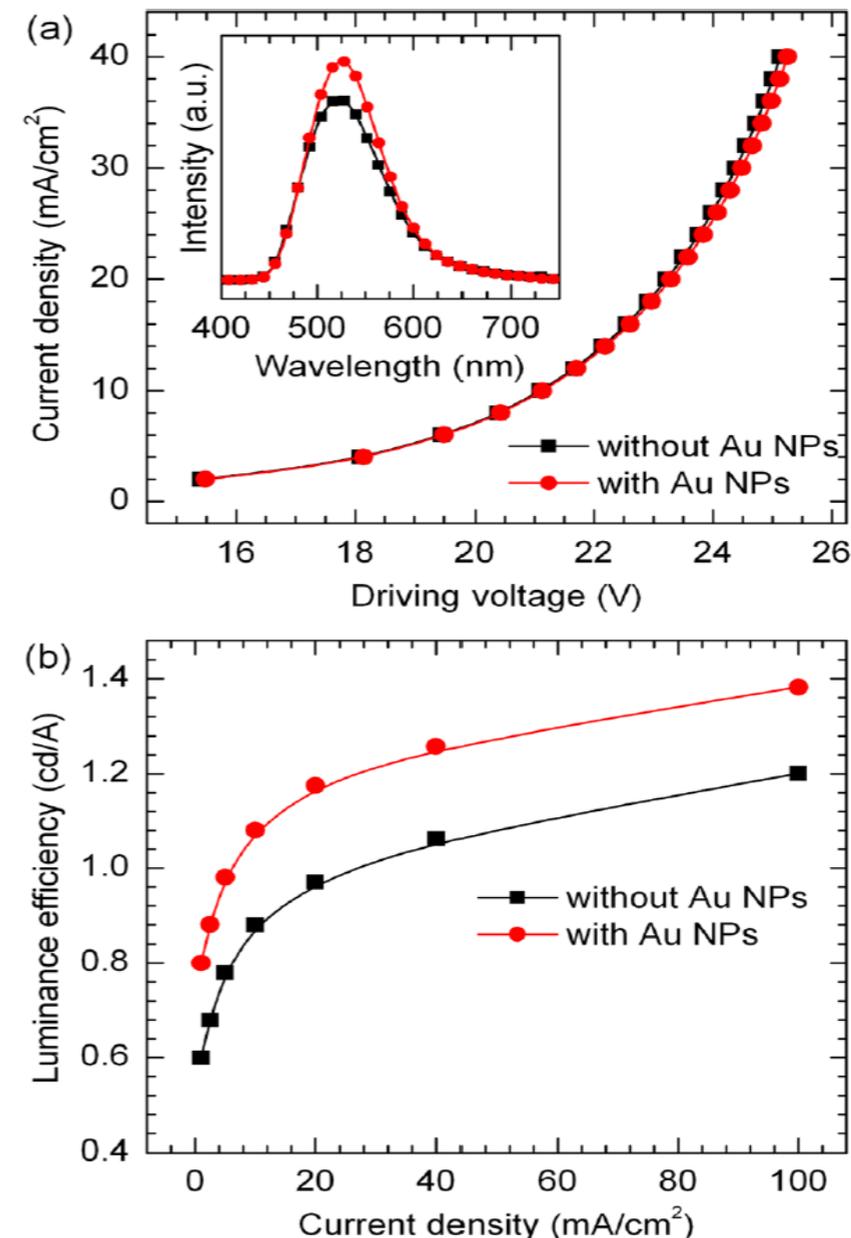


Fig.2. (Color online) (a) Current density-voltage (J-V) and (b) efficiency-current density characteristics of OLEDs with and without Au NPs in the PEDOT:PSS layer. Inset of (a) is the corresponding EL spectra at the current density of 40 mA/cm².

5. OLED with Ag nanodot array

유기발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED)의 성능을 개선시키기 위하여 ITO 양극기판 위에 잘 배열된 Ag 나노닷배열을 제조하여 그 위에 박막형태의 유기물 층을 흘 주입 층, 흘 수송 층, 발광 층, 전자수송 층, 전자 주입 층, 음극 등으로 박막형태로 적층한 OLED의 구조를 그림1에서 보여준다. 그림 2는 Ag 나노배열의 플라즈모닉 특성을 보여준다. 그림3은 Ag나노닷배열이 포함된 OLED의 전류밀도가 Ag 나노배열이 없는 것보다도 4배 높고, 전기발광의 강도는 Ag 나노배열이 없는 구조보다도 1.5배가 증가되었다. 이러한 결과 Ag나노 닷배열이 있는 OLED에서 흘주입효율과 전기발광의 성능이 개선됨을 보여 주었다.

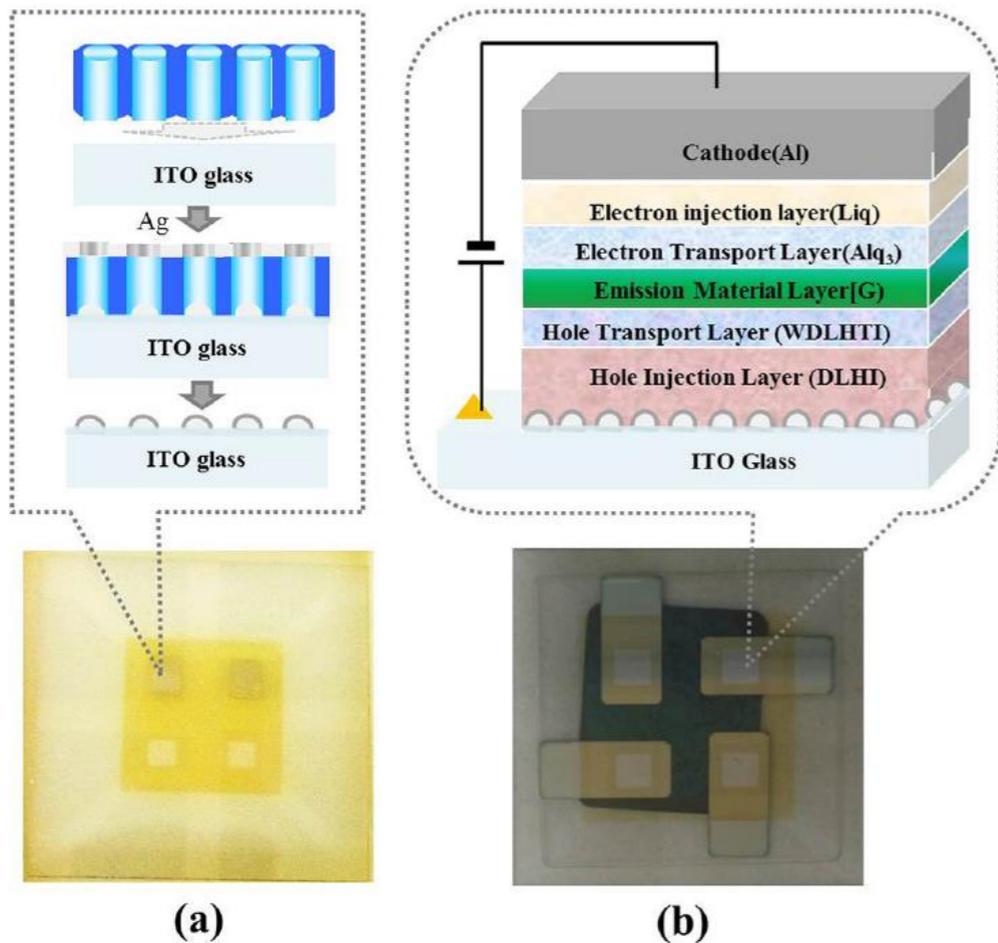


Fig. 1. Pictures and schematic illustrations of (a) Ag nanodot array fabricated on ITO glass using the nanoporous alumina mask and (b) multilayer structure of OLED with internal ordered Ag nanodot array.

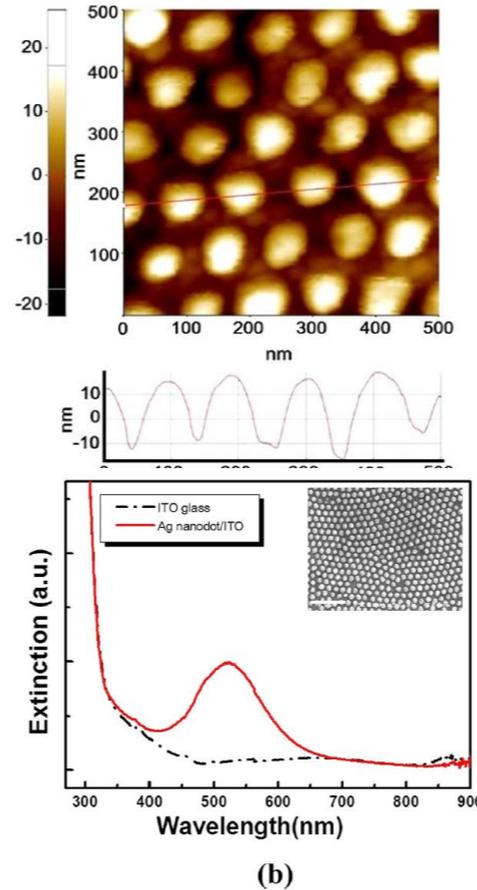


Fig. 2. (a) AFM image of Ag nanodot array on ITO glass fabricated using very thin nanoporous alumina mask with through-hole and (b) the extinction spectra of Ag nanodot array on ITO glass and ITO glass.

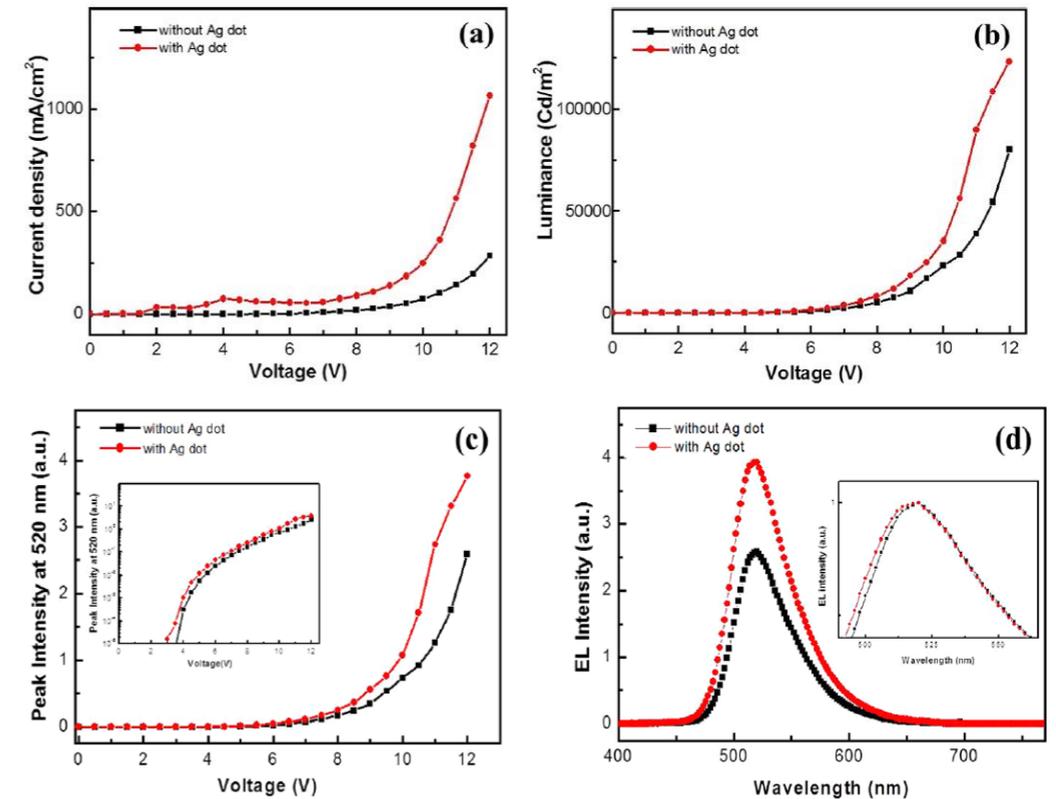


Fig. 3. The device properties of OLEDs with and without Ag nanodot array; (a) variations of current density with bias voltage and (b) variations of luminance with bias voltage of the OLEDs. Comparison of EL intensities of the OLEDs with and without Ag nanodot array at a wavelength of 520 nm as voltage function. (d) EL spectra of OLED with and without Ag nanodot array at 12 V.

플라즈모닉 발광다이오드의 응용 전망

- 금속 입자나 금속나노입자 배열의 플라즈모닉스 효과를 활용하여 LED, OLED의 발광소자의 효율을 개선하기 위한 연구로, 플라즈모닉 효과가 발광다이오드의 특성에 어떻게 영향을 미치는지, 어떠한 금속과 구조속에 발광효율이 증가되는지에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.
- 표면 플라즈몬 (surface plasmons)이 LED의 광학특성을 개선시키는 연구결과가 발표되었다. Ag나노 입자를 n-GaN 층과 다중양자우물사이에 넣은 LED를 제작하여 양자우물과 표면플라즈몬 결합을 통한 발광효율의 증가를 통해, LED소자의 광출력 전력이 32.2%로 증가되었다. 또한 Au나노입자의 국소표면 플라즈몬과 다중양자우물에서 엑시톤(exciton)사이의 공명결합에 의해 Au 나노입자를 가지고 있는 LED소자의 광출력 전력이 85%로 증가됨을 관측하여, 금속나노입자가 들어있는 LED의 광학적 특성이 개선됨을 확인하였다
- 유기발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED)의 성능도 금속나노 입자의 플라즈모닉 효과로 개선되었다. ITO 양극기판위에 Ag 나노입자배열을 제조하여 그 위에 유기물을 박막형태로 적층시킨 OLED의 구조에서 Ag 나노입자배열이 없는 OLED 보다도 전류밀도가 4배 높고, 전기발광(EL)강도는 1.5배가 증가되었다. 금 입자들을 홀 주입층에 넣은 OLED구조에서도 전기발광(EL)강도가 25%증가되었다. 전기발광강도는 유기물질과 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 사이의 커플링에 의하여 증가되는 것으로 여겨지며, 금속의 종류, 배열형태, 등 여러가지 요인에 의해 OLED의 소자 특성이 다르게 나타나서, 플라즈모닉효과를 최적화 시킬수 있는 OLED의 구조와 소자 특성에 대한 연구가 앞으로 더 진행되어야 할 것이다.
- 또한, 금속나노 구조를 발광소자와 태양전지에 적용하여 플라즈모닉 효과에 의한 광소자효율이 각각 증가되는 연구결과가 발표되었다[10,11]. 금속입자의 국소 전기장의 증가에 의해 유도된 LSPR이 활성층이 빛의 흡수를 증가시킬 뿐만 아니라 전자의 분리와 수송, 전하밀도, 전자의 수명등이 증가되어 금속나노입자를 넣은 태양전지의 전력변환효율이 높아짐이 관찰되어, 발광소자 뿐만 아니라 태양전지에도 플라즈모닉 효과가 다양하게 응용될 것으로 전망된다.
- 금속 나노입자의 플라즈모닉 특성이 친환경적이고 저전력 소모의 차세대 유기발광다이오드 (OLED)와 발광다이오드(LED)의 조명 개발에 플라즈모닉 융복합 기술이 주요하게 활용되어 앞으로 국가 경제력을 신장시킬 원동력으로 친환경적이고 저전력 소모의 디스플레이 산업에 큰 발전을 가져올 수 있을 것으로 전망된다.

참고문헌(Reference)

1. K. Kim, J. Choi, T. S. BAE, M. Jung, and D. H. Woo, "Enhanced light extraction from nanoporous surfaces of InGaN/GaN-based light emitting diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 6682(2007).
2. X. Gu, T. Qiu, W. Zhang, P. K Chu, "Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance," *Nanoscale Res. Lett.* 6, 199(2011)
3. M.-K. Kwon, J.-Y. Kim, B.-H. Kim, I.-K. Park, C.-Y. Cho, C. C. Byeon, and S.-J. Park, "Surface-Plasmon-Enhanced Light-Emitting Diodes," *Adv. Mater.* 20, 1253–1257(2008).
4. C. Y. Cho, S. J. Lee, J. H. Song, S. H. Hong, S. M. Lee, Y. H. Cho, and S. J. Park, "Enhanced optical output power of green light-emitting diodes by surface plasmon of gold nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* 98(5), 051106 (2011).
5. Y. Xiao, J. P. Yang, P. P. Cheng, J. J. Zhu, Z. Q. Xu, Y. H. Deng, S. T. Lee, Y. Q. Li, and J. X. Tang "Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* 100, 013308 (2012).
6. M. Jung, D. M. Yoon, M. Kim, C. Kim, T. Lee, J. H. Kim, S. Lee, S.-H. Lim, and D. Woo, "Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered Ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode," *Appl. Phys. Lett.* 105, 013306 (2014)
7. K. Y. Yang, K. C. Choi, and C. W. Ahn, " Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic light-emitting device structure: Cathode structure for plasmonic application," *Appl. Phys. Lett.* 94, 173301 (2009)
8. A. Fujiki, T. Uemura, N. Zettsu, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara "Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode," *Appl. Phys. Lett.* 96, 043307(2010)
9. D. Wang, K. Yasui, M. Ozawa² K. Odoi, S. Shimamura¹ and K. Fujita, "Hole injection enhancement by sparsely dispersed Au nanoparticles on indium tin oxide electrode in organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* 102, 023302 (2013).
10. F. Liu and J.-M. Nunzu "Enhanced organic light emitting diode and solar cell performances using silver nano-clusters," *Organic Electronic* 13 1623(2012).
11. L. Lu, Z. Luo, T. Xu, and L. Yu, "Cooperative plasmonic effect of Ag and Au nanoparticles on enhancing performance of polymer solar cells," *Nano Lett.* 13, 59-64 (2013).