

## 1550 nm 近红外有机上转换发光器件研究

张浩林<sup>1</sup>, 李智<sup>2</sup>, 吴双红<sup>1\*</sup>, 刘辉<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>电子科技大学光电科学与工程学院 四川成都

<sup>2</sup>成都信息工程大学光电工程学院 四川成都

**【摘要】**近红外上转换发光器件作为新红外成像技术的未来选择具有重要的研究意义。近红外上转换发光器件由光探测单元和发光单元组成, 可将人眼不可见的近红外光转换为可见光, 其探测波长受到光探测单元限制。本论文研究制备了 1550nm 近红外波段的有机上转换发光器件, 实现了 5.77% 的功率转换效率。

**【关键词】**上转换; 近红外; 发光二极管; 上转换效率

**【基金项目】**四川省科技计划项目 (2020YFG0038)

### Research on 1550 nm Near-Infrared Organic upconversion light-emitting devices

Haolin Zhang<sup>1</sup>, Zhi Li<sup>2</sup>, Shuanghong Wu<sup>1</sup>, Hui Liu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Optoelectronics Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology, Chengdu, China;

<sup>2</sup>College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, China

**【Abstract】** Near-infrared upconversion light-emitting devices have important research significance as the future choice of new infrared imaging technology. The near-infrared upconversion light-emitting device is composed of a light detection unit and a light-emitting unit, which can convert near-infrared light that is invisible to the human eye into visible light, and its detection wavelength is limited by the light detection unit. In this work, an organic near-infrared upconversion light-emitting device capable of detecting the 1550nm near-infrared band was prepared and achieved a power upconversion efficiency of 5.77%.

**【Keywords】** Upconversion; Near-infrared; Light-emitting diode; Upconversion efficiency

#### 1 引言

由于近红外成像器件可应用于夜视、安全、过程监控、三维显示、生物医学成像等领域, 继而激起了研究工作者们的研究兴趣。目前商用近红外成像器件广泛应用的是基于硅基读出集成电路的 III-V 化合物半导体探测器, 如 InGaAs 探测器<sup>[1]</sup>。每个 InGaAs 探测器对应一个 Si 基读出电路单元, 通过钢柱将两部分一一连接, 导致整个成像器件的分辨率低, 成本高, 难以大规模制备。近红外成像的另一种策略是将入射的低能近红外光上转换为高能可见光, 将近红外光电探测器与可见光发光器件集成一起构筑近红外光上转换发光器件, 将近红外

光转换成能被裸眼和商用数码设备直接捕获的可视化影像。

最早近红外上转换发光器件应用的是无机探测器/无机发光二极管结构, 器件制备中存在无法避免的晶格失配和无机半导体复杂的外延生长过程。因为有机材料的易制备、成膜简单以及和无机材料之间没有晶格匹配的限制, 目前研究比较多的是基于有机发光二极管 (organic light emitting diode, OLED) 发光部分的近红外上转换发光器件<sup>[2,3]</sup>。全有机上转换发光器件自从 2002 年首次被报道, 也得到了广泛的研究<sup>[4-8]</sup>。2010 年 Kim 等人报道了采用 SnPc:C<sub>60</sub> 光电探测器单元和磷光 OLED 构筑的全有

\*通讯作者: 吴双红, 刘辉。

机上转换器件, 近红外光电探测器的响应光谱小于 1000nm<sup>[6]</sup>。2016 年, Tachibana 等人将 TADF 材料应用到红外上转换器件, 通过选用不同的 TADF 发光材料, 可以实现近红外光到整个可见光的转换, 器件响应光谱小于 1000nm<sup>[7]</sup>。2021 年 Shih 等人报道了透明的高效率全有机上转换器件, 由于探测器部分采用的敏感材料为 CIAIPc, 器件的响应光谱也小于 1000nm<sup>[8]</sup>。目前全有机上转换发光器件对于波长大于 1 $\mu$ m 的近红外不能很好地探测, 严重限制了它的应用。本文研究制备了 1550nm 近红外波段的有机上转换发光器件, 实现了 5.77% 的功率上转换效率。

## 2 器件结构设计

基于有机半导体材料的上转换发光器件由光探测单元 (光电探测器) 和发光单元 (OLED) 组成, 器件结构如图 1 (a) 所示。选用透明玻璃作衬底, ITO 导电薄膜作器件阳极。为了提高器件的上转换效率, 使近红外上转换发光器件在没有近红外光辐射时处于闭合状态, ITO 导电玻璃上制备一层 TPBi 作为空穴阻挡层, 来阻挡外加电场的空穴注入, 使得发光层复合发光的空穴主要来自红外探测器转化红外光而生成的电信号。电荷产生层 (charge generation layer, CGL) 作为光电探测器的敏感层,

将近红外光信号转换成电信号。三氧化钼 ( $\text{MoO}_3$ ) 是一种过渡金属氧化物, 它具有很低的价带以及很高的负电性, 这使得它与 p 型分子有非常强烈的相互作用。研究表明,  $\text{MoO}_3$  掺杂的多个有机材料薄膜均具有电荷转移复合物的吸收, 且吸收波长可调节位于 1000-1800nm 左右, 可以很好地实现 1550nm 近红外光的探测, 所以我们选用  $\text{MoO}_3$  掺杂的 TCTA 混合薄膜作为 CGL 功能层<sup>[9,10]</sup>。紧接 CGL 之后依次制备空穴注入层 TCTA、空穴传输层 TAPC、发光层 PTZMes<sub>2</sub>B、电子传输层 TPBi、阴极修饰层 LiF 及器件阴极 Al。非掺杂平面异质结 OLED 具有制备工艺简单、材料利用率高和更好的器件稳定性能。PTZMes<sub>2</sub>B 是已报道的一种高效率延迟荧光发光材料, 非掺杂器件结构下可以获得 19.66% 外量子效率<sup>[11]</sup>。图 1 (b) 是器件的能级图。无近红外光照射时, 光敏层中不存在光生载流子, 由于 TPBi 空穴阻挡层的存在, ITO 阳极一侧的空穴注入受到抑制, 有机发光二极管不发光; 在正向偏压和近红外光照射下, 近红外敏感层可以吸收入射的近红外光子从而产生光生激子, 光生激子被分解成空穴和电子。来自近红外敏感层的光生空穴被注入传输到发光层中, 与从阴极注入的电子在发光层中复合发光, 即有机发光二极管发光。

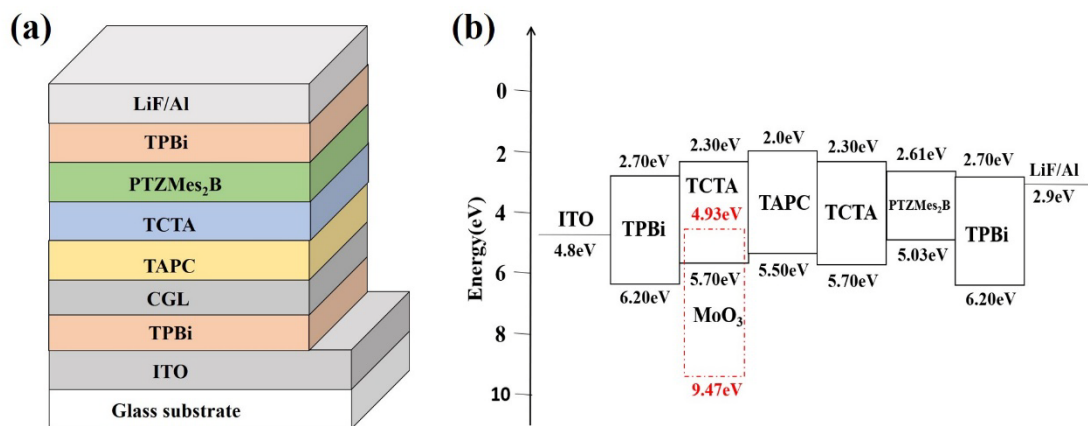


图 1 (a) 近红外有机上转换发光器件结构示意图; (b) 器件能级图

## 3 器件特性分析

我们用真空蒸镀法制备设计好的器件, 具体薄膜参数为: ITO/TPBi (10nm) /TCTA: $\text{MoO}_3$  (10wt%,100nm) /TAPC (30nm) /TCTA (10nm) /PTZMes<sub>2</sub>B (20nm) /TPBi (40nm) /LiF (1nm) /Al

(100nm)。图 2 (a) 为制备的上转换发光器件在无近红外光信号和 1550nm 近红外激光器照射下测得的 I-V 特性曲线。无近红外光照时, 上转换器件的电流密度随着电压的增大迅速上升, 12 V 偏压时暗电流密度约为 12.63 mA/cm<sup>2</sup>。在 1550 nm 激光照

射下, 光电探测单元产生大量的光生载流子, 从而上转换器件的电流密度迅速增加。电流密度相比无近红外光照时增加, 说明设计的上转换发光器件对 1550 nm 激光信号有响应。由于 12 V 偏压时测得的亮电流密度约为  $19.94 \text{ mA/cm}^2$ 。图 2 (b) 为制备的上转换发光器件在无近红外光信号和 1550nm 近红外激光器照射下测得的 L-V 特性曲线。无近红外光照时, 上转换器件的启亮电压 (器件发光亮度为  $1 \text{ cd/m}^2$  时的电压值) 约为 4.9V, 12 V 偏压时发光亮

度为  $3695 \text{ cd/m}^2$ 。在 1550 nm 激光照射下, 上转换器件的启亮电压约为 4.5 V, 12 V 偏压时发光亮度为  $6411 \text{ cd/m}^2$ 。较大的暗电流密度和较低的最大发光亮度开关比可能由于空穴阻抗层不能有效的阻挡空穴的注入导致的。无光照条件下, 随着偏压的升高, 外电路的空穴在电场作用下能够从 ITO/TPBi 界面少量的注入, 从而增加暗电流密度, 暗态时器件的发光亮度也有所增加。

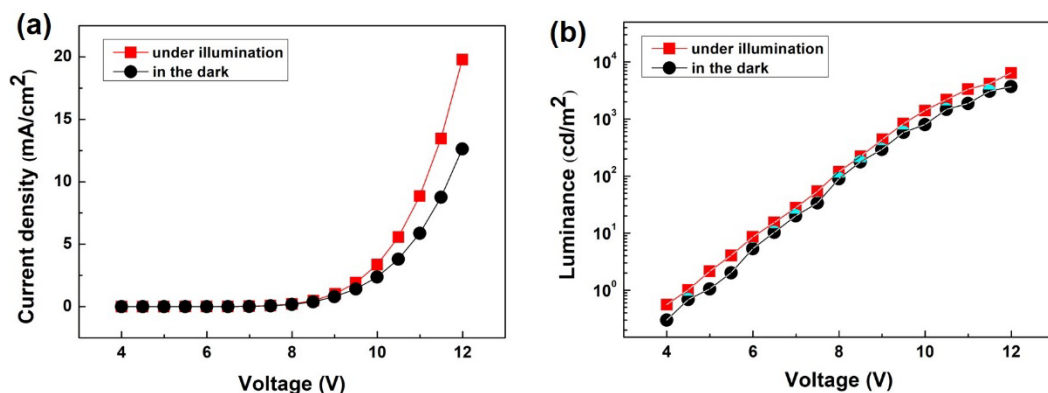


图 2 上转换发光器件在黑暗环境和 NIR 光照条件下的性能。(a) I-V 特性曲线; (b) L-V 特性曲线

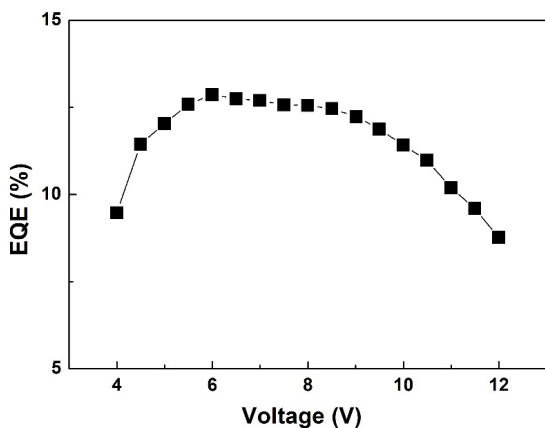


图 3 近红外光照射下上转换发光器件的 EQE 性能。

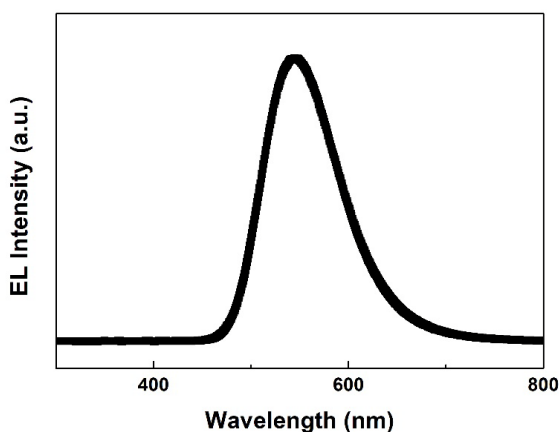


图 4 近红外光照射下上转换发光器件在 12V 电压下的 EL 光谱性能

图 3 为近红外光照射下上转换发光器件的 EQE 性能。当电压从 4V 到 12V 变化时, EQE 在 6V 时达到最大值, 之后随着电压增大减小。高的电流密度可以引起多余载流子对激子的淬灭, 这个与文献报道的非掺杂器件现象一致<sup>[11]</sup>。图 4 为近红外光照射下上转换发光器件在 12V 电压下的 EL 光谱性能。从图 4 可以看出, 上转换发光器件的发射峰值为 540 nm, 表现为绿色光发射。光谱中没有其他功能层的

发射, 说明激子复合发生在发光层 PTZMes<sub>2</sub>B 中。

近红外上转换发光器件能够在存在 NIR 光源的情况下将能量较低的长波光转换为能量较高的短波光, 上转换效率是用于评估红外上转换发光器件性能的关键参数。上转换效率分为光子转换效率  $\eta_{p/p}$  和功率转换效率  $\eta_{w/w}$ 。  $\eta_{p/p}$  可以通过从发光单元发射的输出光子数到由 NIR 光源激发的 NIR 敏化层中的输入光子数来计算, 如公式 (1) 所示:

$$\eta_{p/p} = \frac{\int \frac{I_{\text{photon}}(\lambda)}{R(\lambda)hc} d\lambda}{\frac{P_{\text{NIR}} \lambda_{\text{NIR}}}{hc}} = \frac{\frac{P_{\text{vis}}}{h\bar{\nu}_{\text{vis}}}}{\frac{P_{\text{NIR}}}{h\bar{\nu}_{\text{NIR}}}} \quad (1)$$

式中,  $I_{\text{photon}}$  和  $R$  分别是光电探测器产生的光电流和光响应度。 $\lambda$ 、 $\lambda_{\text{NIR}}$ 、 $h$  和  $c$  分别是发射可见光的波长、入射近红外光的波长、普朗克常数和光速。 $h\bar{\nu}_{\text{vis}}$  是发射可见光的平均光子能量,  $h\bar{\nu}_{\text{NIR}}$  是入射近红外光的光子能量,  $P_{\text{vis}}$  是发射可见光功率,  $P_{\text{NIR}}$  是入射近红外功率。考虑到光电探测器产生的载流子从探测器单元, 运输到发光单元过程中的运输损耗忽略不计的情况下, 近红外光到可见光的光子转换效率可以认为是光电探测器单元的近红外光到光电流的转换效率与可见光发光单元光电流到可见光的转换效率乘积<sup>[12]</sup>。

功率转换效率  $\eta_{w/w}$  是入射的近红外光功率转换成可见光功率的比例, 计算表达式如公式 (2) 所示

$$\eta_{w/w} = \frac{P_{\text{vis}}}{P_{\text{NIR}}} = \eta_{p/p} \times \frac{h\bar{\nu}_{\text{vis}}}{h\bar{\nu}_{\text{NIR}}} \quad (2)$$

从图 2 (a) 可知, 光电流  $I_{\text{photon}}$  由照明下的器件电流减去测量的暗电流, 通过公式 ( $I_{\text{photo}}/P_{\text{NIR}}$ ) ( $hc/\lambda q$ ) =  $R$  ( $hc/\lambda q$ ) =  $R$  ( $1240/\lambda$  (nm)), 我们可以得到光电探测器的转换效率, 继而可以得到上转换发光器件的光子转换效率。在 12V 电压下, 上转换发光器件的光子转换效率为 2.01%, 对应的功率转换效率为 5.77%。本工作得到的转换效率较文献报道比较低<sup>[8,12]</sup>, 后期可以通过优化器件结构使得上转换效率进一步提升。

#### 4 结论

本文研究了可工作于 1550nm 近红外波段的有机上转换发光器件, 探测单元选用具有电荷转移复合物吸收的敏感材料, 发光单元选用非掺杂的延迟荧光发光材料, 器件的功率转换效率达到 5.77%。该研究结果极大地促进了有机近红外上转换成像器件的研制。

#### 参考文献

- [1] Liu H, Allard L, Buchanan M, et al. Pixelless infrared imaging device[J]. Electron. Lett. 1997, 33(5):379-380.
- [2] Ban D, Han S, Lu Z H, et al. Near-infrared to visible light optical upconversion by direct tandem integration of organic light-emitting diode and inorganic photodetector [J]. Appl. Phys. Lett. 2007, 90(9): 093108.
- [3] Chen J, Ban D, Feng X, et al. Enhanced efficiency in near-infrared inorganic/organic hybrid optical upconverter with an embedded mirror [J]. J. Appl. Phys. 2008, 103(10): 103112.
- [4] Liu S W, Lee C C, Yuan C H, et al. Transparent organic upconversion devices for near-infrared sensing [J]. Adv. Mater. 2015, 27(7): 1217-1222.
- [5] Li N, Eedugurala N, Leem D S, et al. Organic Upconversion Imager with Dual Electronic and Optical Readouts for Shortwave Infrared Light Detection [J]. Adv. Funct. Mater. 2021, 31(16), 2100565.
- [6] Kim D Y, Song D W, Chopra N, et al. Organic infrared upconversion device [J]. Adv. Mater. 2010, 22, 2260.
- [7] Tachibana H, Aizawa N, Hidaka Y, et al. Tunable Full-Color Electroluminescence from All-Organic Optical Upconversion Devices by Near-Infrared Sensing [J]. ACS Photonics 2017, 4(2): 223-227.
- [8] Shih C J, Li Y Z, Li M Z, et al. Transparent organic upconversion device targeting high-grade infrared visual image [J]. Nano Energy 2021, 86, 106043.
- [9] S. P. Wu, Y. Kang, T. L. Liu et al. Formation of charge-transfer-complex in organic:metal oxides systems [J]. Appl. Phys. Lett. 2013, 102, 163304.
- [10] Wu S H, Lo M F, Chen Z Y, et al. Simple near-infrared photodetector based on charge transfer complexes formed in molybdenum oxide doped N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine [J]. Phys. Status Solidi RRL 2012, 6(3), 129-131.
- [11] Tang X, Tao Y, Liu H, et al. Phenothiazine-Dimesitylarylborane Based Thermally Activated Delayed Fluorescence: High-Performance Non-doped OLEDs With Reduced Efficiency Roll-Off at High Luminescence [J]. Front. Chem. 2019, 7, 373.
- [12] Yang D Z, Zhou X K, Ma D G, et al. Near infrared to visible light organic up-conversion devices with photon-to-photon conversion efficiency approaching 30% [J]. Mater. Horiz., 2018, 5, 874-882.

**收稿日期:** 2022 年 1 月 9 日

**出刊日期:** 2022 年 2 月 14 日

**引用本文:** 张浩林, 李智, 吴双红, 刘辉, 1550 nm 近红外有机上转换发光器件研究[J]. 物理科学与技术研究, 2022, 2(1): 1-5.

DOI: 10.12208/j.pstr.20220001

**检索信息:** RCCSE 权威核心学术期刊数据库、中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

**版权声明:** ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**