

[研究成果報導]

近紅外光有機上轉換元件：元件操作機制與成像原理

明志科技大學電子工程系 劉舜維

一、前言

有機光電元件(Organic optoelectronic device)由於具有低成本的製造技術，並可實現可撓、可穿透等多項特性，因此在未來有取代傳統的無機半導體之潛力，在近幾年研究上也將有機光電材料用在顯示器、電晶體、光伏打電池、光電感測器、記憶體上。

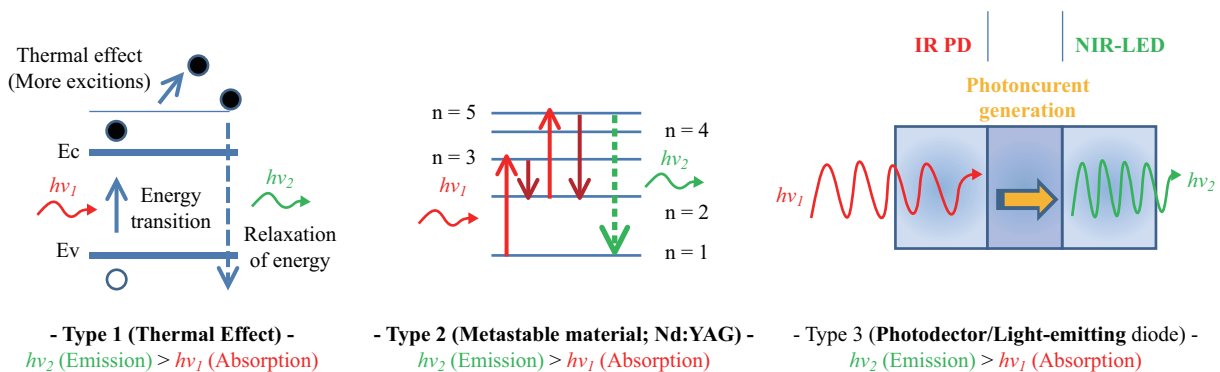
本實驗的研究重點也將集中在有機上轉換元件的操作機制與未來應用(Up-conversion device, UCD)，上轉換元件係結合了有機光伏打電池(Organic photovoltaics, OPV)以及有機發光二極體(Organic light-emitting diodes, OLED)兩種特性之薄膜光轉換元件，使其在 OPV 薄膜元件中吸收紅外光所產生出的激子(Exciton)拆解成載子(Carrier)以作為驅動 OLED 顯示器之訊號，再藉由光學透鏡組聚焦訊號辨識成像在 OLED 單元，使 OLED 單元放光，而上轉換元件(Up-conversion device)其名稱命名來自於元件吸收了低能量紅外光之光子後轉換為高能量可見光波段之光子，圖一為三種能量上轉換機制示意圖。

在近幾年研究中，使用全有機的上轉換元件由於電極以及介面激子拆解問題的改善，增進了

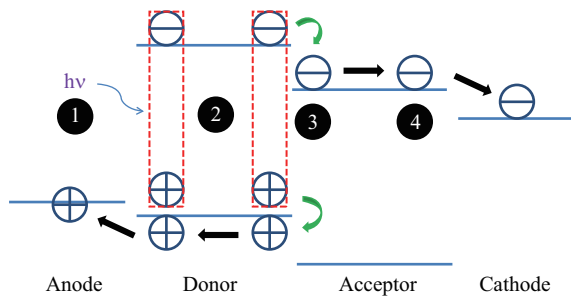
元件的外部量子效率，而最早發表上轉換元件系統的研究論文於 2001 年[1]，該團隊使用 TiOPc 作為吸光層，並在吸光層後面接雙層綠光 OLED 結構，可觀察到元件在外加偏壓下，使用波長 655 nm 紅光雷射照射綠光 OLED 放光強度明顯上升，因此達到上轉換的條件，但因當時吸光層材料激子拆解問題尚未解決，仍需在電場下來操作。

此後直到 2010 年 Kim 團隊使用雙層混和式系統 SnPc:C₆₀ 作為吸光層與載子提供層[2]，因 SnPc 優秀的激子拆解與混和層阻擋了來自陽極注入之電洞，綠光 OLED 僅需低驅動電壓即可達到高放光效率，因此在紅外光照射下 2.7 V 即可辨識出綠光，且在 15 V 達到 853 cd/m² 與 2.7% 的上轉換效率，以及約 1400 倍的亮度增益。

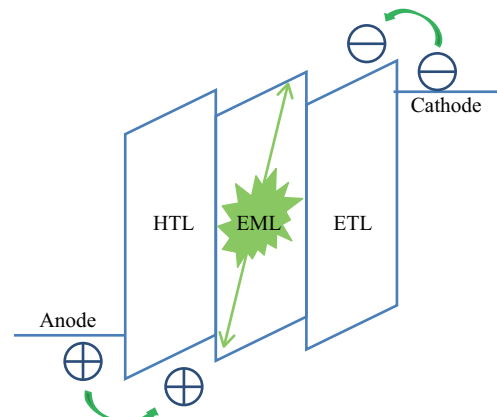
因此藉由此機制我們提出一項新穎性的技術，透過有機光驅動上轉換元件在弱光環境中透視成像，如紅外線的穿透特性能穿透物質成像在元件上，克服了目前待測技術在待測物前有物質阻擋而無法精準辨識的問題，並將此技術結合生物醫學應用在攜帶式醫學檢測裝置[3] [4]，使醫護人員能夠即時辨識微血管之影像給予初步治療等處理，提升醫療檢測之準確性或居家看戶之便利性。



圖一 能量上轉換機制示意圖



圖二 有機光伏打電池元件操作機制示意圖



圖三 有機發光二極體基本操作原理

二、上轉換元件工作原理與設計

上轉換元件(Up-conversion device)，即為吸收能量較低光子(紅外光)轉換為較高能量光子(可見光波段)之應用。而本篇有機上轉換元件是由兩種基本的光電元件技術所組成，包含 1.超薄載子產生/拆解層(Charge generation/separation layer; CGL unit)，此功能層的作用原理等同於 OPV 的主動吸收光子能量；2. OLED 單元(Display unit)，本實驗使用磷光放光材料 Ir(ppy)₃。

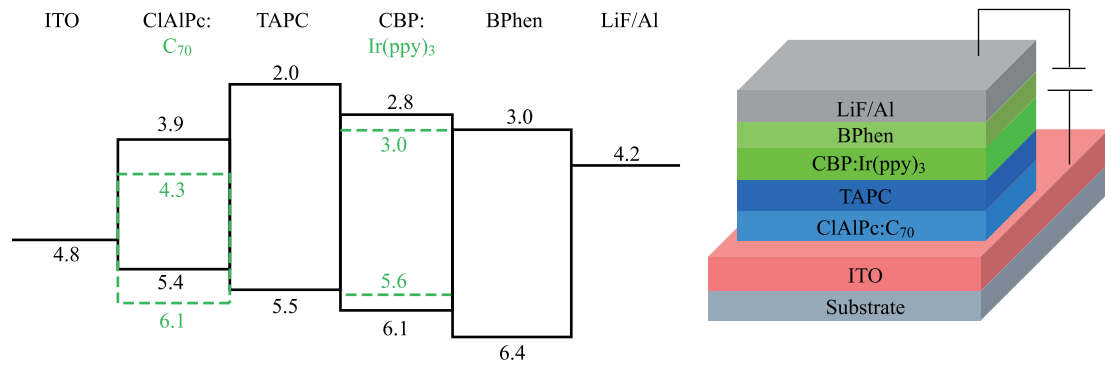
有機太陽能電池(OPV)之結構與機制如圖二，其光電轉換流程可簡單分為四步驟，如圖二所示。

1. 光子吸收：當入射光能量與有機能隙匹配時，即可被吸收進而從施體材料之最高占據分子軌域(Highest occupied molecular orbital, HOMO)激發至最低未占據分子軌域(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，而在有機材料中產生電子-電洞對，又稱為激子(Exciton) [5][6]。
2. 激子拆解：當激子擴散至施體(Donor)與受體(Acceptor)介面時激子將克服束縛能，此時電子往位能較低之受體移動，電洞沒有足夠能量跳往較高受體之 HOMO 能階，因而有效防止電子電洞再結合現象發生。
3. 激子擴散：激子形成後，因為激子分佈濃度不同，而在有機材料中以擴散之形式移動 [7]。
4. 電荷收集：當激子拆解後形成自由電子與電洞後，因兩端電極功函數(Work function)差異所造成之內建電場電位差，使得自由載子產生漂移電流(Drift current)或因載子濃度不均而產生擴散電流(Diffusion current)，

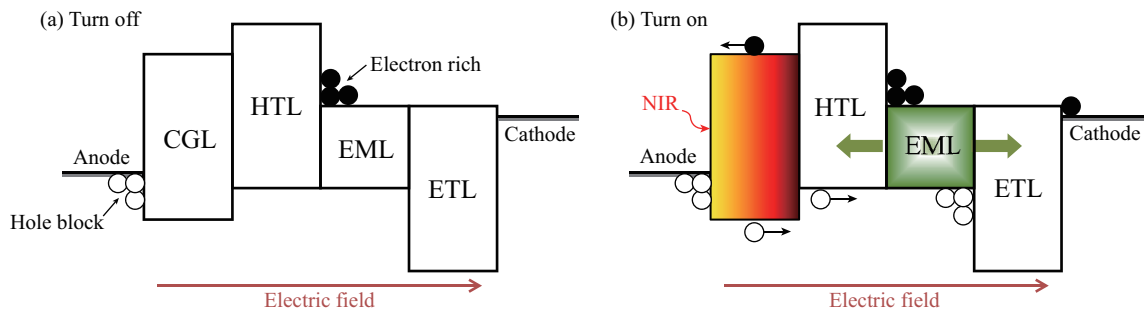
電洞經由施體材料傳遞至陽極，而電子則經由受體材料傳遞至陰極形成光電流[8]-[10]。有機發光二極體(OLED)為一種電致發光元件，放光的原理也可以由三個步驟來簡單說明，如圖三所示。

1. 第一步驟為元件在施加一正向偏壓下，電子和電洞克服了介面之間的能障，分別由陽極以及陰極注入，進入至電洞傳輸層(Hole transporting layer, HTL)的 HOMO 能階和電子傳送層(Electron transporting layer, ETL)的 LUMO 能階。
2. 第二步驟為載子因電場驅使下傳送至 HTL 與 ETL 介面，且因介面能階差使電荷累積在介面上。
3. 第三步驟為電子與電洞複合形成激發子，並透過有放光條件的有機材料以機率性之輻射衰退方式放出光子。

圖四為本篇上轉換元件結構：ITO/CIAIPc: C₇₀(20 nm)/TAPC (50 nm)/CBP: 8%Ir(ppy)₃ (30 nm)/BPhen (40 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (120 nm)。Chloroaluminum phthalocyanine (氯鋁鑷菁分子，CIAIPc) 與 C₇₀ 混合做為上轉換元件之載子產生/拆解層(CGL)，藉由 CIAIPc 具有吸收紅外光(Near-Infrared, NIR)之 OPV 特性因而提供電洞傳輸至 OLED 元件，而 OLED 元件是採用綠色磷光發光系統，1,1-bis(di-4-tolylamino-phenyl) Cyclohexane (TAPC)及 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen)分別作為 OLED 之電洞傳輸層(Hole transporting Layer, HTL)及電子傳輸層(Electron transporting Layer, ETL)，4,4'-bis(N-carbazolyl)-



圖四 上轉換元件結構與材料能階圖



圖五 上轉換元件工作示意圖

1'-biphenyl (CBP) 摻雜 fac-tris (2-phenylpyridine) iridium (III) [Ir(ppy)₃] 作為綠色磷光 OLED 之發光層 (Emitting layer, EML)。

圖五 (a) 為當元件未受光激發之環境時 (Dark)，即使給予元件偏壓，因陽極與 CGL 層間有能障差異，外部所提供之電洞阻隔於此介面，因此電子-電洞對無法於 EML 層複合放光，圖五 (b) 為當照射 NIR 於元件時，CGL 層擁有 OPV 之特性，吸收 NIR 之光子產生電子-電洞對，CGL 層由於 CIAIPc 與 C₇₀ 混合而產生施體/受體介面，將電子-電洞對拆解成導電之載子，因此拆解後之電洞傳輸至 OLED 進而與陰極端注入之電子於 EML 層複合後放光。

三、元件光電電性

有機上轉換元件為利用 OPV 與 OLED 特性操作之光電元件，元件為光→電→光之相互轉換特性，因此其效率計算須回歸光子→光子之轉換效率 (Up conversion efficiency) 作為元件特性之指標。

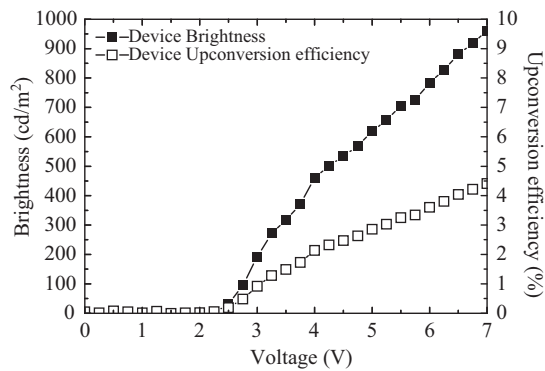
電流密度 (Current density)-電壓 (Voltage) 特

性：上轉換元件為二極體元件，當操作於順向偏壓下，由於介面產生載子因而注入傳輸，由圖六電流密度-電壓顯示載子注入之特性。

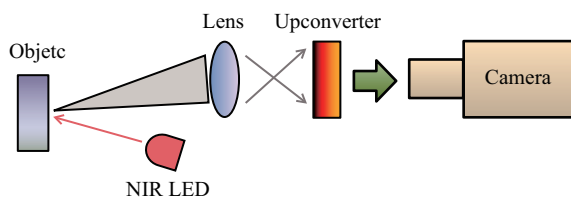
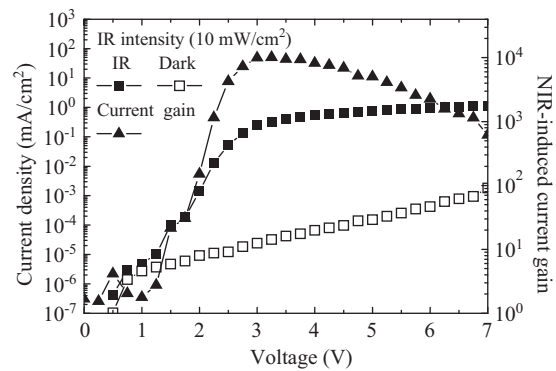
亮度 (Brightness)-電壓 (Voltage) 特性：由於量測時多以電錶之電壓為取樣區間，因此常以電壓為橫軸，並搭配輝度計量測元件表面發光強度 (cd/m²) 狀態，通常發光強度會隨著電流上升而增加。

電流增益 (Current gain)：為當元件照射 NIR (IR) 與元件未受激發之狀態 (Dark) 之電流比值。

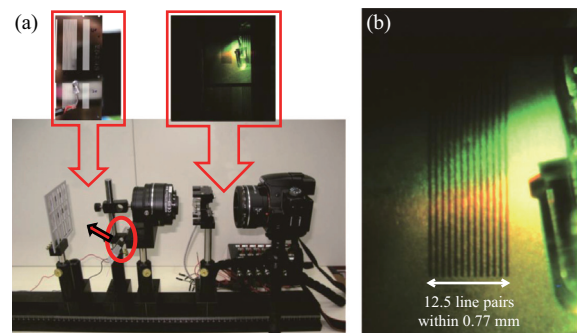
由圖六電流密度-電壓顯示元件環境為未受激發放光之狀態時 (Dark) 由於陽極與 CGL 層有能障差異此時電流密度約為 10⁻⁴ (mA/cm²)，當元件照射 NIR (IR)，CGL 層吸收 NIR 之光子因而產生激子藉由與 C₇₀ 混合將激子拆解為可傳輸之載子此時電流密度約為 1 (mA/cm²)，藉此擁有約 10⁴ 倍之電流增益，而如圖六數據所示元件於 7(V) 下可得到約 1000 (cd/m²) 之亮度，此時上轉換效率約為 4.5%。



圖六 元件光電特性



圖七 上轉換元件系統架構圖



圖八 上轉換元件實際工作圖

四、元件紅外光成像

由於上述元件為反射之元件，若要實際應用於紅外線成像系統，則須使用穿透式(Transparent)結構。因此我們採用穿透陰極：Al(2 nm)/Ag(15 nm)/WO₃(40 nm)取代原先反射式陰極(Al, 120 nm)以觀察上轉換元件在成像上的表現。圖七為穿透式上轉換元件之系統設置。穿透式上轉換元件於夜視環境操作下之系統設置，使用波長為 780 nm 之 NIR LED 作為激發光源，將近紅外光照射於反射型(條紋型金屬遮罩)與非反射型(LED 物件)待測物上，由待測物上反射之近紅外光經由物鏡並校準後平行入射至穿透式上轉換元件，元件將 NIR 經由內部光電轉換於元件輸出並成像為綠色可見光圖案，同時可清楚地由人眼辨識並以相機記錄，由於採取物鏡聚焦紅外光影像，因此最終輸出之綠色可見光影像為倒立實像。

圖八為藉由反射型待測物(金屬遮罩)之可見光影像，於 0.77 mm 內上轉換元件清晰地成像 12.5 個線對(Line pair)，換言之單一線對寬度約為 60 μm，則經由計算得之上轉換元件輸出之可見光影像解析度高達 400 dpi 以上。而非反射性

待測物(LED 物件)的反射率相較於反射性待測物(金屬遮罩)來得低，但上轉換元件能擁有優異的光電轉換特性仍表現出高解析度的成像特性。由於有機半導體材料垂直傳導速度遠大於水平傳導速度的緣故，與無機半導體上轉換元件不同，因此透過有機上轉換元件內部光轉換所得之可見光影像相當清晰，且無明顯的橫向擴散導致影像失真之現象。這是首次整合 OPV 與 OLED 元件特性並應用於弱光環境下成像的技術。

五、結論

在目前 OLED 以及 OPV 的相關研究中大大多屬於各別單一研究，而本實驗首度將兩種元件結合在一個元件上，設計出一簡單結構之上轉換元件，成功利用有機分子 CIAIPc 作為激子拆解層，搭配高效率 OLED 磷光元件，使上轉換元件光轉換電流增益達到 10,000 倍，並在成像上達到 400 dpi 的影像高解析度以及 4.5% 的上轉換能量效率，而此項研究仍是目前全世界第一次使用全有機材料下具有 3D 成像效果之薄型化大面積

元件，其相關研究也發表於 *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1217-1222。

參考文獻

- [1] J. Ni, T. Tano, Y. Ichino, T. Hanada, T. Kamata, N. Takada and K. Yase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L948 (2001).
- [2] Y. Kim do, D. W. Song, N. Chopra, P. De Somer and F. So, *Adv Mater*, 22, 2260 (2010).
- [3] J. Tao, J. Chen, D. Ban, M. G. Helander and Z. H. Lu, *Sci. Adv. Mater.*, 4, 266 (2012).
- [4] R. K. Miyake, H. D. Zeman, F. H. Duarte, R. Kikuchi, E. Ramacciotti, G. Lovhoiden and C. Vrancken, *Dermatol. Surg.*, 32, 1031 (2006).
- [5] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and J. Pascal, R.A., *Chem. Phys. Lett.*, vol. 327, pp. 181-188,(2000).
- [6] M. Knupfer, *Appl. Phys.*, vol. 77, pp. 623-626,Oct. (2003).
- [7] S. B. Rim, R. F. Fink, J. C. Schoneboom, P. Erk, and P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 173504-3, (2007).
- [8] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 1551-1566, (2007).
- [9] H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 3030-3042, (2008).
- [10] J. L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu, *Accounts Chem. Res.*, vol. 42, pp. 1691-1699, Nov. (2009)..