

紫外激励发光薄膜的下转换效率测试研究

舒顺朋 陶春先 阮俊 洪瑞金 张大伟

¹上海市现代光学系统重点实验室 教育部光学仪器与系统工程中心, 上海 200093

²上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093

摘要 紫外下转换发光薄膜在很多光电器件中有重要应用, 由于转换效率可以准确地表征发光薄膜的性能, 所以研究发光薄膜在紫外激励下的转换效率十分关键。利用积分球收集激发和发射光子, 结合发射光谱的光子能量分布, 建立了转换效率的计算方法, 克服了发光薄膜的各向异性以及波导效应干扰。基于该测试方法搭建的测试系统实现了对 220~400 nm 紫外光激励下 Lumogen 薄膜和 Coronene 薄膜的转换效率测试。测试实验验证了该系统的可行性和可靠性, 在研究紫外激励下发光薄膜发光效率上具有较大的应用价值。

关键词 薄膜; 发光薄膜; 积分球; 转换效率; 紫外下转换

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.1031001

Measurement of Conversion Efficiency of Ultraviolet Down-Conversion Light-Emitting Thin Films

Shu Shunpeng Tao Chunxian Ruan Jun Hong Ruijin Zhang Dawei

¹Shanghai Key Lab of Modern Optical System, Engineering Research Center of Optical Instrument and System,
Ministry of Education, Shanghai 200093, China

²School of Optical-Electrical and Computer Engineering, USST, Shanghai 200093, China

Abstract Because conversion efficiency (CE) can characterize ultraviolet (UV) down-conversion light-emitting thin films accurately which is very useful in photoelectric devices, the research of CE is very crucial. An experimental determination of conversion efficiency of UV down-conversion light-emitting thin films based on using an integrating sphere to collect the photons is proposed, which solves the problem owing to disregarding anisotropy and wave-guiding effects in determining the angular distribution of the emission. A new computing method by using the emission spectrum of samples is also proposed, which is easy to compute. Demonstration experiments of Lumogen and Coronene, two fluorescent materials often applied in UV down-conversion field are made. Demonstration experiments show that this method is more reliable and more accurate, which should be recommended for computing CE in UV down-conversion research field.

Key words thin films; light-emitting thin films; integrating sphere; conversion efficiency; ultraviolet down-conversion

OCIS codes 310.6860; 120.4640; 230.2090

1 引言

荧光发光材料在现代发光和成像器件中有着广泛而重要的应用。例如在高发光效率的发光二极管(LED)中作为发光层^[1]可以产生需要的各种颜色的光^[2-3]; 在新型太阳能电池研究中, 作为对紫外和红外光的

收稿日期: 2015-05-07; 收到修改稿日期: 2015-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(61378060, 61205156)、国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ14014704)、国家 863 计划(2013AA030602)、上海市自然科学基金(13ZR1427800)

作者简介: 舒顺朋(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事紫外下转换发光薄膜方面的研究。

E-mail: shushunpeng@hotmail.com

导师简介: 陶春先(1981—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事光电薄膜方面的研究。E-mail: tao@usst.edu.cn(通信联系人)

转换膜层能有效提高接收太阳光的转换效率^[4]。在硅基探测器的紫外探测技术中,特殊的荧光薄膜将高能量的紫外光子转换为数量较多的低能量光子,这样就将探测器的响应拓宽到紫外波段,从而方便地拓展硅基探测器的响应范围^[5]。在对上述利用发光材料的光电器件性能表征中,器件的转换效率(CE)是一个很重要的衡量参数^[6]。在利用紫外下转换发光薄膜进行光电器件的研究中,可以将转换效率称之为下转换效率。如利用紫外下转换发光薄膜拓展硅基探测器响应范围时,探测器的量子效率与受入射光子激励的发光薄膜在探测器响应波长的下转换效率有关^[7-8]。

一般地,转换效率定义为发光薄膜的发射光子与入射光子数之比^[8]。对发光薄膜转换效率的测试,目前主要采用光功率计直接接收薄膜的发射光子的方法。该方法为了克服光功率计探测面积小而导致接收荧光不全的缺点,在计算中把发光薄膜发射出来的荧光近似认为是各向同性的球面波并引入一个修正因子^[8]。该方法仍然存在严重的缺陷,即实际发出的荧光并非各向同性导致修正因子不一定可行,而且存在的波导效应干扰光的分布^[9]。上述测试方法存在的固有缺陷,给测试结果带来很大的误差,不能很好地实现发光薄膜转换效率的测量要求。

基于积分球有效地收集发射光子的特性,提出了一种发光薄膜的转换效率的测量方法。本测试系统利用积分球收集发光薄膜的发射光子的透射能量,基于发射光谱离散计算全部发射光子数,并通过滤光片有效隔离了透射的激发光干扰。数据算法综合考虑了噪声消除、发射光谱等因素,测试便捷且结果较现有方法更为有效。

2 测试原理

根据发光薄膜转换效率的定义,需要测量得到入射到发光薄膜的激发光子数 n_{inc} 和受激发后发光薄膜发射出的发射光子数 n_{emi} 。如果综合考虑薄膜受不同波长单色光激发的发射特性,则可以得到该发光薄膜的转换效率光谱。

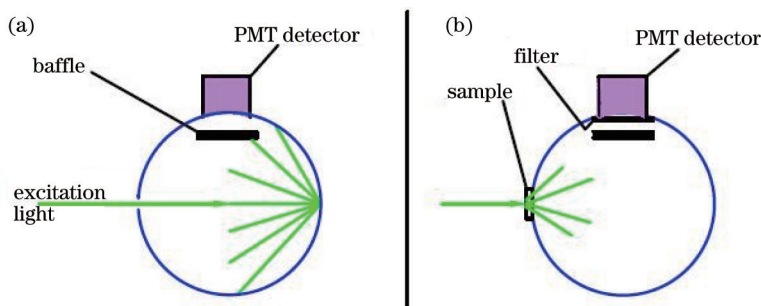


图1 转换效率测试实验装置示意图。(a) 激发光能量测试示意图;(b) 发射光能量测试示意图

Fig.1 Diagram illustrating the two configurations of the sphere required for the CE measurement. (a) Measurement of excited energy; (b) measurement of emitted energy

如图1(a)所示,经过单色仪分光后的某波长 λ_{inc} 作为激发光进入积分球,并被积分球内的探测器接收,该入射光能量记为 E_{inc} 。那么该入射激发光的光子数可由下式得出:

$$n_{inc} = \frac{E_{inc} \times \lambda_{inc}}{hc}, \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常量, c 为光速。

采用图1的光路系统检测发光薄膜的发射光子数 n_{emi} , 需要排除透过薄膜的部分激发光。如图1(b)所示,在积分球入口处的发光薄膜样品后放置一套特殊制备的激励光截止发射光透过的滤光片,该滤光片的透射率记为 $T(\lambda)$ 。这里滤光片紧贴放置于积分球上部的电荷耦合器件(CCD)探测器前,而不选择直接放置于样品薄膜之后,是为了消除滤光片厚度及反射带来的误差。激发光照射到薄膜样品后,薄膜样品发射光透过基底玻璃后入积分球,然后经过滤光片滤除干扰光后被探测器检测出能量 E_{emi} 。在测量不同发光材料时,根据材料的发光特性和测试要求准确选择不同截止波长的滤光片。

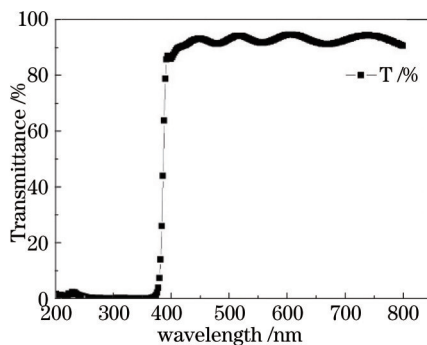


图2 滤光片透射率

Fig.2 Transmittance of the filter

积分球内探测器得到的能量为该发光薄膜的各发射波长的能量和带通滤光片透射率的乘积的累加和：

$$E_{\text{emi}} = \sum_m^n E(\lambda_i)T(\lambda_i). \quad (2)$$

而滤光片对不同波长的发射光透射率是不同的,因此需要借助发光薄膜的发射光谱和滤光片的透射光谱,分别计算出不同波长发射光的分能量,验证实验所用滤光片的透射率如图2所示。从而计算出相应波长的发射光子数,进而得到总的发射光子数。

$k(\lambda)$ 通过荧光光谱仪得到发光薄膜的发射光谱,以验证实验中 250 nm 激发光下的 300 nm 厚度的 Lumogen 样品为例,如图3所示。采用离散方法给出各个取样波长 λ 所占总能量的比例因子 $k(\lambda)$,如图4所示。由于取样步长大小会影响最终光子数的计算,为了计算准确,样品发射光谱以及滤波片的透射光谱的测量间隔要一致,并且保证取样数量满足要求,考虑到分光系统和探测器分辨率,测试中波长间隔采用 2 nm 完全满足上述要求。

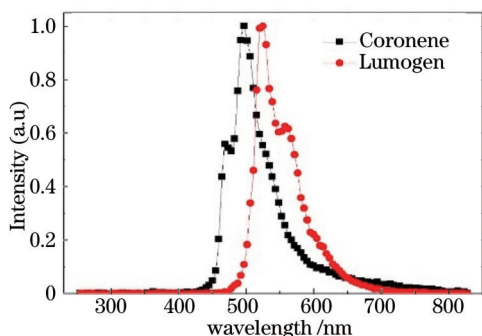


图3 250 nm 激发光下 Lumogen 和 Coronene 薄膜归一化发射光谱

Fig.3 Lumogen and Coronene film's normalized emission spectra excited by 250 nm UV light

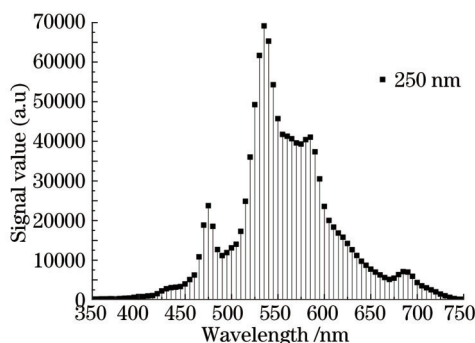


图4 离散的 300 nm 厚的 Lumogen 发光薄膜样品的发射光谱

Fig.4 Emission spectrum of discretization of 300 nm Lumogen film

设发射光的波长范围从 λ_m 到 λ_n , $E(\lambda_i)$ 为波长 λ_i 的发射光能量,则该波长发射光的能量占总能量的比例因子为

$$k(\lambda_i) = \frac{E(\lambda_i)}{\sum_m^n E(\lambda_j)}. \quad (3)$$

考虑该波长经过带通滤光片的透射率,得到该波长发射光能量在被接收到的总发射能量中所占的比例为

$$k_T(\lambda_i) = \frac{E(\lambda_i)T(\lambda_i)}{\sum_m^n [E(\lambda_j)T(\lambda_j)]}, \quad (4)$$

基于(4)式可以得到在总发射能量 E_{emi} 中,发射光为波长 λ_i 的能量分量为

$$E(\lambda_i) = \frac{k_T(\lambda_i)E_{emi}}{T(\lambda_i)}, \quad (5)$$

所以发光薄膜的总发射光子数为

$$n_{emi} = \sum_m^n \frac{E(\lambda_i) \times \lambda_i}{hc}, \quad (6)$$

根据转换效率的定义和上述光子数 n_{emi} 与激发光子数 n_{inc} 的计算公式,得到激发波长 λ_{in} 照射下发光薄膜的转换效率:

$$\eta_{CE} = \frac{n_{emi}}{n_{inc}} = \sum_m^n \frac{k_T(\lambda_i) \times E_{emi} \times \lambda_i}{T(\lambda_i) \times E_{inc} \times \lambda_{inc}}. \quad (7)$$

3 测试实验

根据上述实验原理,搭建了紫外下转换发光薄膜转换效率测试系统。测试系统如图5所示,包含激发光源、分光系统、滤镜转轮、积分球及内置的光电倍增管(PMT)探测器。采用100 W的氙灯作为紫外激发光源;利用单色仪分光;使用滤镜转轮来消除激发光的杂散光;探测器采用内置PMT的 Labsphere 30 cm 积分球作为收集发射光子的装置。为了得到能量比例因子 $k_T(\lambda_i)$,采用荧光光谱仪(Horiba Dual FL-UV-NIR)探测发射光谱。针对紫外激励发光薄膜测试,采用了一组紫外截止滤光片,其中399 nm截止片的光谱特性如图2所示。对于最后测试得到的数据,基于编写的一个数据处理软件直接给出最后的转换效率谱。

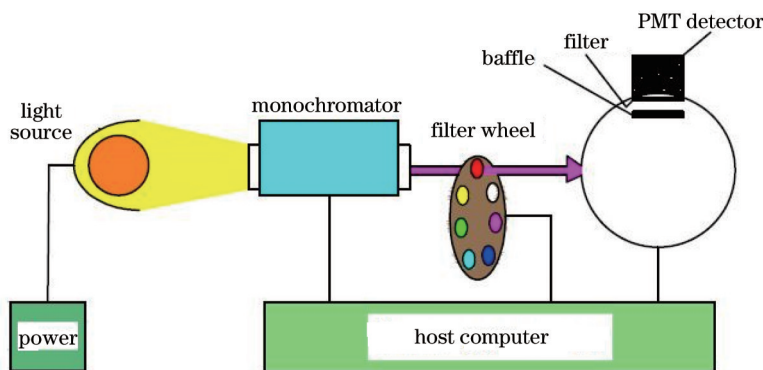


图5 发光薄膜转换效率测试系统示意图

Fig.5 Sketch of the test system for CE of light-emitting thin films

整套系统较之传统的测试系统最重要的改进就是采用了积分球收集光子,如图1所示。积分球内壁涂有高反射性白色漫反射层,能够对发射光进行高效率收集^[10]。为了防止样品发出的光直接到达探测器影响精度,在探测器前放置了一个漫反射挡板。测试时,首先让波长 λ 激发光直接射入积分球,激发光被积分球收集,激发光能量 E_{inc} 被探测器探测到;然后紧贴积分球进光口放置待测样品,以波长 λ 激发样品,样品被激发而发射荧光。发射光经过积分球入口进入积分球,被积分球收集进而被内置的探测器测出光的能量 E_{emi} 。

4 实验结果及讨论

为了验证测试方法的有效性,选取了 Lumogen 薄膜^[11-12]与 Coronene 薄膜样品^[13-14]。两种样品均采用物理气相沉积(PVD)热阻蒸发,本底真空为 1×10^{-3} Pa,沉积速率为 0.5 nm/s,分别制备了厚度为 300、350、400 nm 的薄膜样品。通过荧光光谱仪得到 250 nm 激发光下样品薄膜的归一化荧光光谱,如图3所示。图3的测试结果表征了 Lumogen 和 Coronene 两种荧光发光材料的光谱特征。Lumogen 的发射峰位更为靠后,在 532 nm 左右,而 Coronene 发射峰在 501 nm 左右。

以 300 nm 厚度的 Lumogen 薄膜样品为例,当以 250 nm 激发光激发 Lumogen 薄膜时,积分球测得激发光能量 $E_{inc} = 0.05111$,发射光能量 $E_{emi} = 0.00599$ 。计算得到 250 nm 紫外光激发时 Lumogen 发光薄膜的转换效率 25.1%。

而采用传统方法测量时,在 250 nm 其转换效率 85%,在 200 nm 左右其转换效率甚至达到 150%,完全超出了正常的误差范围。传统方法采用光功率计收集发射光,由于光功率计的探测器面积过小无法完整收集发射光子,同时修正因子计算复杂而且会给测试结果带来误差。而采用积分球测量发光薄膜的转换效率时,积分球可以将下转换发光薄膜发射的荧光全部收集起来,通过置于积分球内部的 PMT 探测器可以完整测出激发能量和发射能量,因此克服了传统方法的缺陷。综合考虑两种方法的差异,最终结果为 25.1% 更为可信。

对 300 nm 厚度的 Lumogen 与 Coronene 两种发光薄膜样品,以 20 nm 为间隔,测得了两种薄膜样品在 220 nm 到 400 nm 波段的转换效率,数据如表 1 所示。

表 1 不同波长激发光能量和薄膜样品的发射光能量测试数据

Table 1 Excited energy and emitted light energy under different excitation wavelengths

Wavelength λ /nm	Energy (a.u)	Lumogen		Coronene	
		Emitted light energy (a.u)	Conversion efficiency /%	Emitted light energy (a.u)	Conversion efficiency /%
220	0.01238	0.00189	42.9	0.00371	11
240	0.04121	0.00568	34.7	0.002598	15.3
260	0.05919	0.00603	23.8	0.00386	14.5
280	0.06701	0.00497	16.1	0.00352	11
300	0.0682	0.00412	12.2	0.00334	12
320	0.04966	0.00376	14.4	0.00341	13.29
340	0.11323	0.01152	18	0.009625	15.4
360	0.20227	0.0232	19	0.021334	17.1
380	0.87585	0.11957	22	0.14916	26.3
400	1.50894	0.23053	23	0.50512	47.7

为了进一步阐明测试方法的有效性同时更清楚地表征两种材料的特性,分别对 3 种厚度为 300、350、400 nm 的 Lumogen 与 Coronene 薄膜进行了转换效率的测试。3 种不同厚度的样品薄膜在紫外波段激发光下的转换效率如图 6 所示。图 6 的测试结果表明 300、350 和 400 nm 厚度的 Lumogen 发光薄膜在 220 nm 到 360 nm 的波段上整体的转换效率要高于相同厚度的 Coronene 薄膜,然而在 360 nm 到 400 nm 波段 Coronene 薄膜的转换效率要高于 Lumogen 薄膜。图 6 为利用 Lumogen 和 Coronene 进行紫外下转换荧光薄膜拓展硅基探测器响应范围的研究提供了指导。

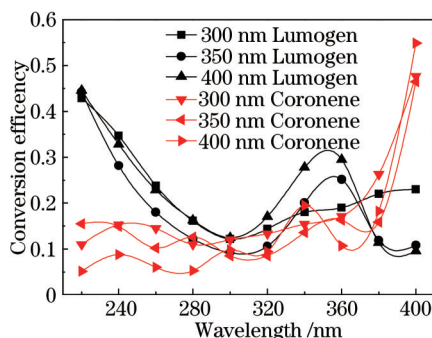


图 6 3 种不同厚度的 Lumogen 与 Coronene 薄膜紫外激励下的转换效率谱

Fig.6 Conversion efficiency of three different thickness Lumogen and Coronene thin films

5 结 论

设计的紫外下转换发光薄膜的转换效率测量方法,利用积分球收集光子有效避免了传统方法的缺陷,解决了传统方法在发光薄膜发光角度以及光子收集方面存在未考虑荧光并非各向同性以及波导效应干扰光的缺陷,极大地提高了准确性。而且结合发射光谱提出了一种较为简便的计算方法,尤其是在数据处理时,可以采用计算机编程较为方便地处理出结果。在研究紫外变频和荧光发光材料研究方面有重要的应用价值。本测试系统为研究紫外下转换拓宽硅基探测器提供了有效的测试手段,同时不仅仅限于紫外下转换

领域,对于其他利用荧光薄膜进行光谱转换的研究也有一定参考意义。

参 考 文 献

- 1 Cao Y, Parker I D, Yu G, *et al.*. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers[J]. *Nature*, 1998, 397(6718): 414-417.
- 2 Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, *et al.*. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer network[J]. *Nature*, 1995, 376: 498-500.
- 3 Liu Shanpeng, Bai Yu, Liu Xiang, *et al.*. Lifetime prolongation by graded junction for blue organic light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(9): 1687-1690.
刘善鹏,白 钰,刘 向,等.利用缓变结提高蓝色有机发光二极管的寿命[J].*光学学报*,2007,27(9):1687-1690.
- 4 Park S H, Roy A, Beaupré S, *et al.*. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(5): 297-302.
- 5 Wang Lihui, Wang Xiaokun, Chen Bo. Study of ultraviolet and extreme ultraviolet phosphors for imaging detector[J]. *Optical Technique*, 2006, 32(z1): 479-481.
王丽辉,王孝坤,陈 波.增强 CCD 紫外和极紫外成像的荧光物质的研究[J].*光学技术*,2006,32(z1):479-481.
- 6 Zhao Facai, Yang Xiaohu, Sun Quanshe. Performance research on the ultraviolet visible conversion film for ultraviolet imaging system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(s2): s216003.
赵发财,杨小虎,孙权社.一种应用于紫外成像系统的紫外可见转换膜测试研究[J].*光学学报*,2014,34(s2):s216003.
- 7 Walter V. Thin-film scintillators for extended ultraviolet (UV) response silicon detectors[C]. *SPIE*, 1979: 90-94.
- 8 Wendy A R F, Martin J K, Arokia N. UV-responsive CCD image sensors with enhanced inorganic phosphor coatings[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2003, 50(2): 352-358.
- 9 John C D M, Wittmann H F, Friend R H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency[J]. *Advanced Materials*, 1997, 9(3): 96-101.
- 10 Johnson A R, Lee S J, Klein J, *et al.*. Absolute photoluminescence quantum efficiency measurement of light-emitting thin films[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(9): 096101.
- 11 Zhang Dawei, Tian Xin, Huang Yuanshen, *et al.*. Preparation and spectral characterization of lumogenoatings for UV-responsive CCD image sensors[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(5): 1171-1174.
张大伟,田 鑫,黄元申,等.CCD 紫外敏感 Lumogen 薄膜制备与光谱表征[J].*光谱学与光谱分析*,2010,30(5):1171-1174.
- 12 Blouke M M, Cowens M W, Hall J E, *et al.*. Ultraviolet down converting phosphor for use with silicon CCD imagers[J]. *Applied optics*, 1980, 19(19): 3318-3321.
- 13 Yang B, Li Y, Xie M G. Photoelectricity capability of imager detector with coated blends of polymer and perylene or coronene[J]. *Chinese Physics Letters*, 2003, 20(1): 161-163.
- 14 Cowens M W, Blouke M M, Fairchild T, *et al.*. Coronene and lumogen as VUV sensitive coatings for Si CCD imagers: a comparison [J]. *Applied Optics*, 1980, 19(22): 3727-3728.

栏目编辑:张浩佳