

doi: 10.3788/gzxb20134204.0392

聚合物电致发光器件工作层热效应的喇曼光谱研究

秦哲¹, 王剑¹, 张存洲²

(1 中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300)

(2 南开大学 物理科学学院 光子学中心, 天津 300071)

摘要:以喇曼光谱和红外测温仪为表征手段,研究了聚合物电致发光器件在施加不同电流密度的工作条件下器件内部热效应对器件老化的影响.通过实验得到器件内发光层的斯托克斯喇曼信号和反斯托克斯喇曼信号强度的比值,代入波尔兹曼方程计算得到该层对应的温度,从而达到精确测量器件内部工作温度的目的.通过对器件施加 0~169 mA/cm² 的电流密度,发现器件内部工作温度逐渐升高,最终达到有机层的玻璃化转变温度后,发光层材料发生相变,变成游离状的液态,这种状态不稳定,造成发光层材料的局部缺陷,使得器件阴阳极短接导致器件短路,从而发光失败.实验表明喇曼光谱是一种探测薄膜器件内部工作层温度的有效手段.

关键词:喇曼光谱;热致老化;斯托克斯;反斯托克斯;聚合物电致发光器件

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)04-0392-5

Raman Spectra Study of Thermal Effect of Polymer Light-Emitting Diodes

QIN Zhe¹, WANG Jian¹, ZHANG Cun-zhou²

(1 Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

(2 Photonics Center, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Raman spectra and infrared imaging systems are used for the study of internal temperatures of polymer light-emitting diodes. The thermal degradations of polymer light-emitting diodes with different current densities are investigated. Raman intensity is proportional to the number of molecules in the next higher vibration energy level, and accurate internal temperature of polymer light-emitting diodes at thermal equilibrium can be calculated with the ratio of anti-stokes to stokes Raman intensity by Boltzmann equation. With the current density of polymer light-emitting diodes going from 0 to 169 mA/cm², it is found that the internal temperature of polymer light-emitting diodes increases accordingly. When the temperature comes to the glass transition temperature of the emission layer, there is a phase change in it and the layer becomes free state as liquid, which is not stable. Local disfigurement in the emission layer results in short circuit between the cathode and the anode of a polymer light-emitting diode, and the luminescence of polymer light-emitting diode fails. Therefore, Raman spectra is considered as a good method for detecting temperature of thin-film semiconductor devices.

Key words: Raman spectra; Thermal aging; Stokes; Anti-stokes; PLEDs

0 引言

聚合物电致发光器件(Polymer Light-Emitting Diodes, PLEDs)因为可以做柔性全色显示、大屏幕、超薄^[1-2]和高效光伏器件^[3-4]受到了各大公司、研究所的青睐. PLEDs 将会在平板显示市场占有

非常重要的角色,随着更高效发光材料的研究成功,许多 PLEDs 将被应用于生产生活,但是 PLEDs 面临的挑战仍然是它的稳定性和寿命问题.所以 PLEDs 的老化问题也是世界上许多知名公司研究所关注的焦点.在 PLEDs 老化机理中存在着内部退化和外部退化两种老化机制^[5-9].外部老化

基金项目:国家自然科学基金委员会与中国民用航空局联合项目(No. 61179043)资助

第一作者:秦哲(1981—),男,讲师,博士,主要研究方向为有机材料与器件物理. Email: qinzhe_103@163.com

收稿日期:2012-05-28;录用日期:2013-01-15

是指由于氧和水分导致的阴极层破损^[10-12],从而造成大量黑斑的产生;内部老化指的是有机层的形态和结构的不稳定性造成的器件发光失败^[13],比如热老化和光老化^[14]问题. Ji-Seon Kim 等人^[15]也报道过有机层之间化学反应导致的 PLEDs 的严重的老化现象.

本文主要利用喇曼光谱检测器件发光层的工作温度,探究器件内部热效应对器件性能的影响. 聚合物材料应用在 PLEDs 中的最大缺点是玻璃化温度低,普通聚合物材料在厚度很高时玻璃化温度在 150 °C~200 °C 之间,但是当聚合物材料厚度降低到 100 nm 以下时,其玻璃化温度只有不到 100 °C 或者更低^[16]. 在点亮器件工作时,器件一方面发光,另一方面也会产生焦耳热,当产生的焦耳热使器件的温度上升到发光层材料的玻璃化温度时,发光层材料会发生相变,变成游离状的液态,这种状态不稳定,势必会造成发光层材料的局部缺陷,使得器件阴阳极短接导致器件短路,从而发光失败. 由于器件内部各层薄膜极薄,器件工作时其温度无法直接测量,可以利用测量器件内部分子层的 Stokes 和 anti-Stokes 喇曼散射相对强度间接得到内部温度,这不失为一种有效的测试内部温度的方法. 本文利用这种方法探测器件内部工作温度,来说明 Raman 光谱是一种检测器件内部工作温度的有效方法.

1 实验

1.1 聚合物发光器件结构

实验中所用的有机聚合物电致发光器件的结构为:ITO 玻璃/聚合物 PEDOT:PSS(120 nm)/有机聚合物 Super yellow PPV(80 nm)/Ba(4 nm)/Al(200 nm),器件结构如图 1. 发光层材料是 Super Yellow PPV,其分子式如图 2. 空穴传输层 PEDOT:PSS 的分子结构式如图 3. 器件点亮后发黄绿色光,发光中心波长在 568 nm.

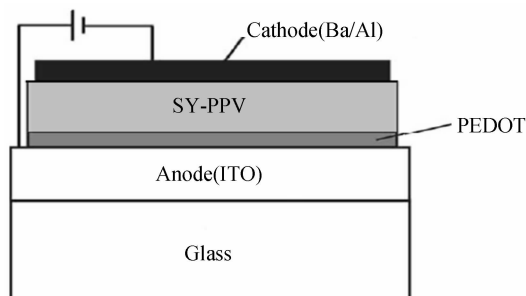


图 1 PLED 结构

Fig. 1 The structure of PLED

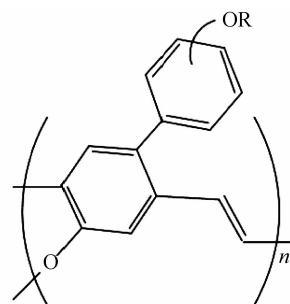


图 2 Super Yellow PPV 分子结构式

Fig. 2 The molecular formula of Super Yellow PPV

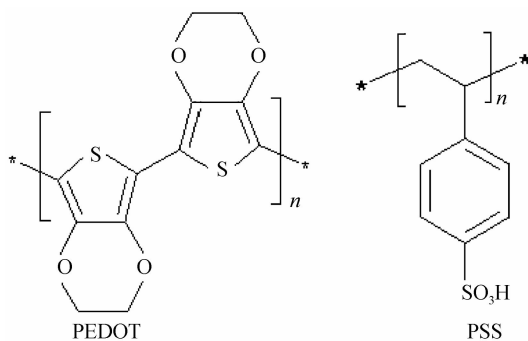


图 3 PEDOT:PSS 分子结构

Fig. 3 The molecular formula of PEDOT:PSS

1.2 聚合物发光器件的测试

借助 Bruker RFS100/S FT-Raman 光谱仪获取用来理论计算器件内部发光层温度的喇曼光谱数据,使用 YAG:Nd 红外激光器做激发光源,激发波长 1 064 nm,功率 500 mW 可调,采用 180°背散射结构,激光聚焦在样品上的光斑直径大小为 0.1 mm. 利用 FT-Raman 光谱仪可以测得样品的 Stokes 喇曼信号和 anti-Stokes 喇曼信号,谱仪的 Stokes 频移测量范围为 50~3 600 cm^{-1} , anti-Stokes 频移测量范围为 -100~-2 000 cm^{-1} ,准确度 1 cm^{-1} . 器件由 Keithley2400 型数字源表提供恒流源,选取器件的发光面积为 $2.5 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm} = 0.1125 \text{ cm}^2$,实验中提供的电流密度范围为 0~169 mA/cm^2 . 器件玻璃表面温度由深证希玛公司生产的 AR852A 型红外测温仪和美国 EPCOS 公司生产的 B57560G103F 型热电阻测得.

1.3 结果与讨论

图 4 是新鲜器件的喇曼光谱,从 -500 cm^{-1} 到 2 000 cm^{-1} ,其中 PEDOT 对应的喇曼位移峰^[17]出现在 1 531、1 423、1 364、1 259、988、697、575、526、439 cm^{-1} . 没有看到 PSS 的喇曼特征峰. Super Yellow PPV 的喇曼频移峰出现在 1 142、1 098、851 cm^{-1} .

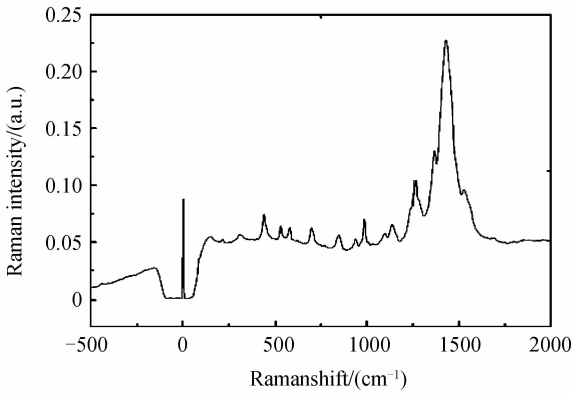


图4 新鲜器件喇曼光谱

Fig. 4 Raman Spectra of the fresh PLED

根据波尔兹曼能量分布可知, 在热平衡状态下喇曼光谱中 anti-Stokes 散射强度要比 Stokes 散射强度弱很多, 而且频移越大强度越弱. 器件中各层的热阻因材料的不同都不一样, 每一层的热阻也随厚度的增加而增加, 但是由于 PLEDs 中 PEDOT 层和有机层厚度极薄, 热阻很小, 近似认为有机层的温度和 PEDOT 层的温度相等. 为方便起见, 以 PEDOT 的喇曼峰来计算 PLEDs 内部的温度, 选取表征 PEDOT 层 440 cm⁻¹ 频移处的喇曼特征峰强度作为指标量. 器件以恒定电流点亮, 从 0 到 169 mA/cm², 每间隔 40 mA/cm² 测器件的喇曼谱.

图 5 为不同电流密度下器件的喇曼光谱图. 随着电流密度增加, 器件荧光效应越来越强, 能够看到喇曼强度随着电流密度增加而增加. 所以在实际测得的喇曼光谱图中会有荧光背底, 喇曼谱图中 anti-Stokes 与 Stokes 喇曼信号强度读数需要在

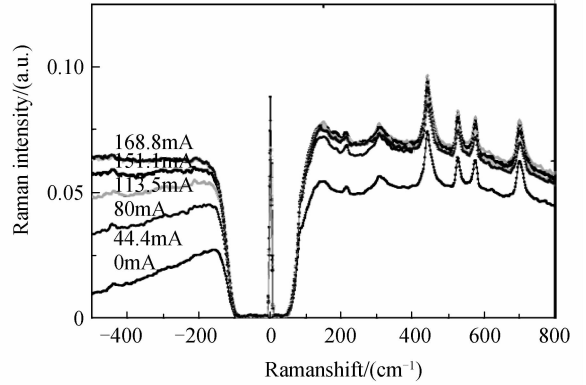


图5 不同电流密度下器件的喇曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of PLED with different current density 消除荧光背底后才准确.

本文利用软件处理将喇曼谱图中的荧光背底消除, 然后计算出 anti-Stokes 与 Stokes 喇曼信号强度比值. 由喇曼光谱中的 Stokes 和 anti-Stokes 信号强度相对值可以得到样品内部对应层的温度, 依据是波尔兹曼方程

$$\frac{I_i^{AS}}{I_i^S} = K_a \left(\frac{\nu_0 + \nu_i}{\nu_0 - \nu_i} \right)^4 \exp \left(-\frac{h\nu}{\kappa T} \right) \quad (1)$$

式中 I_i^{AS} 和 I_i^S 表示的是 anti-Stokes 和 Stokes 信号强度, ν_0 是激发光对应的频率, ν_i 是某个特征峰对应的喇曼频移, h 是普朗克常量, κ 是波尔兹曼常量, T 是绝对温度. K_a 是 anti-Stokes 对 Stokes 的喇曼张量平方的比值, 这个常量在非共振吸收喇曼配置中一般取 1, 但是在共振吸收配置中不一定取 1. 实验配置为非共振配置所以 $K_a = 1$.

玻璃表面的温度由红外热像仪测得, 实验结果如图 6.

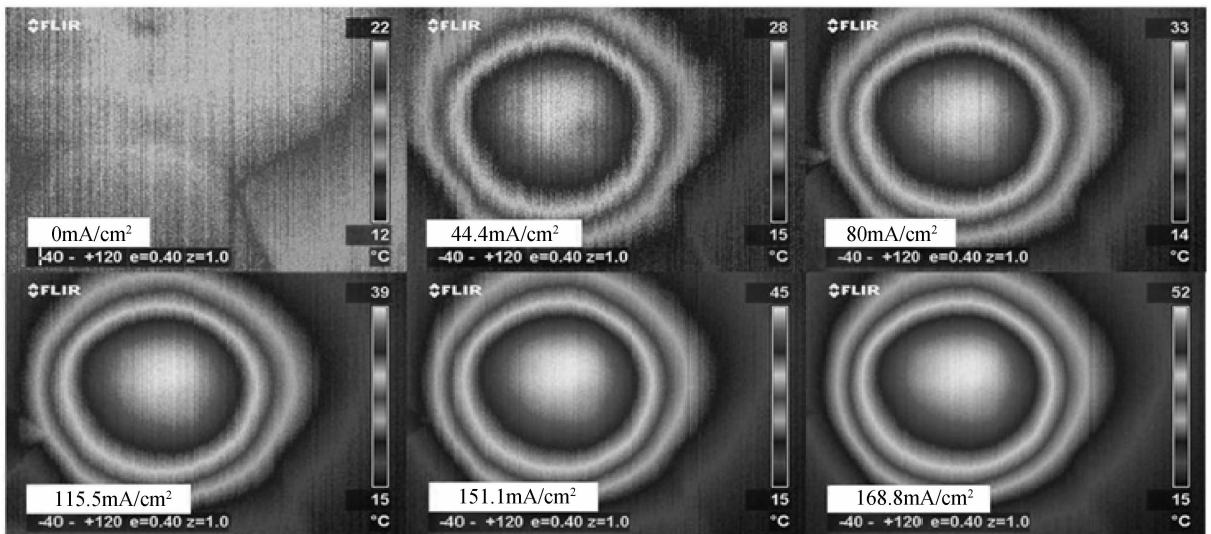


图6 不同电流密度下器件的红外热像图

Fig. 6 Infrared images with different current densities

此外,为了做比较,玻璃表面的温度也用热电偶进行了测量.表1中列出了不同电流密度下红外热像仪,热电偶测得的温度和由喇曼光谱计算出的温度.从结果发现玻璃表面的温度与实验计算得到的器件内部温度有一定的差距,在0 mA/cm²下器件内部温度与玻璃表面温度和室温相差不多,随着电流的增加器件内部温度逐渐升高,168.8 mA/cm²电流密度下内部温度达到70℃,玻璃表面温度52℃,可以看出器件内部温度要高于表面温度,这种方法为本文研究器件内部热效应提供了帮助.

表1 不同电流密度下红外热像测温仪、热电偶和由喇曼光谱计算出的温度

Table 1 Temperature detected by infrared thermoscope, thermocouple and Raman spectra

Intensity/ (mA·cm ²)	I_i^{AS}/I_i^S	Theoretical value/(°C)	Infrared imaging/(°C)	Thermocouple/ (°C)
0	0.177 4	30	22	25
44.4	0.184 1	35	28	30
80	0.205 6	50	33	35
115.5	0.215 1	59	39	40
151.1	0.219 8	63	45	45
168.8	0.230 8	70	52	50

通过对PLEDs的喇曼光谱进行分析,可以得到器件内部PEDOT层工作温度.由于器件内部各层厚度都在几十到几百个纳米,各层的热阻可以说很小,PEDOT被指认的温度既可以被认为是发光层的温度.发光层在不同的工作温度下,性能也会不同,当器件在较高电流密度的作用下,工作温度可能会高于器件发光层材料玻璃化温度,这对发光层的性能会有极大的影响,甚至出现发光层材料变为游离态,性能极不稳定,导致器件的短路或者发光失败.所以器件的工作温度不能超过器件发光层材料的玻璃化温度,一般SY-PPV的玻璃化温度在115℃左右,经测试器件的电流密度不能超过250 mA/cm²,这是器件工作的极限电流密度.

从图7中可以看出,PLEDs内部发光层温度要高于器件玻璃表面温度,随着电流密度的增加器件内外温度差也越来越大.为了进一步证实喇曼测试PLEDs内部温度的可靠性,本文使用红外热像测温仪对PLEDs工作时不同电流密度下的温度进行了表征,实验结果如表1.可以看出喇曼测得结果与红外热像测温仪相差不多,与热电偶测得的结果相差不多.分析数据不难发现,红外热像仪和热电偶所测温度为器件表面温度,它略低于喇曼计算结果,这是因为器件在发光发热过程中,由于封装发光层的玻璃厚度远大于发光层的厚度,所以在封装玻璃前后表面由于热扩散产生温度梯度,即发光层和玻璃表面存在温度梯度.此外玻璃对红外波段

吸收系数很低,经过玻璃后喇曼光谱信号强度几乎没有衰减,所以这对发光层温度的计算没有影响,喇曼计算所得的结果应为器件发光层本身的温度值;而且随着发光层的温度的升高,根据热扩散原理,玻璃两侧温度梯度也会扩大,所以从图7中能看出随着电流密度的增加,内外温差也不断增大.结合以上分析,由于器件温度梯度的存在,发现喇曼测得结果更接近器件发光层温度值,这进一步说明喇曼光谱仪也是一种检测PLEDs内部温度的较为可靠的方法,这对于研究半导体材料内部温度变化提供了有效的途径.

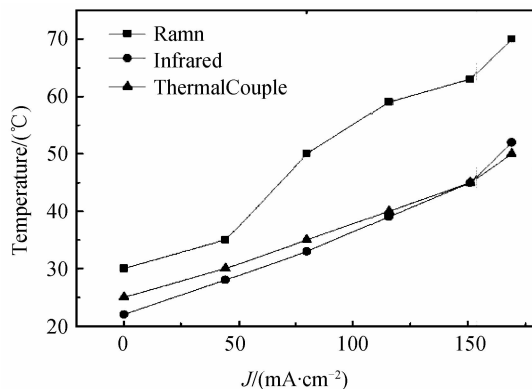


图7 不同电流密度下红外测温仪,热电偶和由喇曼光谱计算出的温度对比

Fig. 7 Comparison of PLEDs temperature detected by infrared thermoscope, thermocouple and Raman spectra with different current densities

2 结论

PLEDs的热效应是影响器件稳定的一个重要因素,对器件工作温度的表征有利于深入了解器件工作的温度特性.本文主要利用Raman光谱对PLEDs内部工作温度进行了表征,通过实验发现PLEDs器件工作时,表面温度要低于内部温度,所以通过喇曼光谱可以更准确地研究器件内部温度效应,实验证明Raman光谱是一种测量有机聚合物电致发光器件内部温度的有效方法.

参考文献

- [1] SUJOY D, JUNGHYUN L, YOUNGILL C, *et al.* Effects of gate dielectric composition on the performance of organic thin-film devices[J]. *Synthetic Metals*, 2012, **162**(7-8): 598-604.
- [2] MANSOURI S, HOROWITZ G, BOURGUIGA R. Modeling of mobility in organic thin-film transistor based octithiophene (8T)[J]. *Synthetic Metals*, 2010, **160**(15-16): 1787-1792.
- [3] BRABEC C J, SARICIFTCI N S, HUMMELEN J C. Plastic solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2001, **11**(8): 15-26.
- [4] JENEKHE S A, YI S. Efficient photovoltaic cells from semiconducting polymer heterojunctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(17): 2635-2637.
- [5] SHEATS J R, ANTONIADIS H, HUESCHEN M, *et al.* Organic electroluminescent devices[J]. *Science*, 1996, **273**

- (5277); 884-888.
- [6] SCOTT J C, KAUFMAN J H, BROCK P J, *et al.* Degradation and failure of MEH - PPV light - emitting diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, **79**(5): 2745-2751.
- [7] CUMPSTON B H, PARKER I D, JENSON K F. In situ characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(8): 3716-3720.
- [8] BLIZNYUK V N, CARTER S A, SCOTT J C, *et al.* Electrical and photoinduced degradation of polyfluorene based films and light-emitting devices[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(2): 361-369.
- [9] KIM J S, HO P K H, MURPHY C E, *et al.* Nature of non-emissive black spots in polymer light-emitting diodes by in-situ micro-raman spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2002, **14**(3): 206-209.
- [10] NGUYEN T P, JOLINAT P, DESTRUDEL P, *et al.* Degradation in organic light-emitting diodes[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **325**(1-2): 175-180.
- [11] MU H, SHEN H, KLOTZKIN D. Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq₃/Al organic luminescent diodes[J]. *Solid State Electronics*, 2004, **48**(10-11): 2085-2088.
- [12] STEIGER J, KARG S, SCHMECHEL R, *et al.* Aging induced traps in organic semiconductors [J]. *Synthetic Metals*, 2001, **122**(1): 49-52.
- [13] QIN Zhe, XU Wei, LIN Hai-bo, *et al.* Study on current aging of new conjugated polymer PFO-BT15 light-emitting-diodes[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(8): 1741-1744.
- 秦哲, 许伟, 林海波, 等. 新型共轭聚合物 PFO-BT15 发光二极管的电老化研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(8): 1741-1744.
- [14] LIN Hai-bo, XU Xiao-xuan, WU Hong-bin, *et al.* Study on the degradation of polymer light-emitting diodes by in-situ micro-raman spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(6): 701-703.
- 林海波, 徐晓轩, 吴宏滨, 等. 一种新型共轭聚合物发光二极管老化的拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(6): 701-703.
- [15] KIM J S, HO P K H, MURPHY C E, *et al.* Electrical degradation of triarylamine-based light-emitting polymer diodes monitored by micro-Raman spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, **386**(1-3): 2-7.
- [16] LIEM H, CABANILLAS-GONZALEZ J, ETCHEGOIN P, *et al.* Glass transition temperatures of polymer thin films monitored by Raman scattering [J]. *Journal of Physics: Condensed Mater*, 2004, **16**(6): 721-728.
- [17] LIN Hai-Bo, XU Xiao-xuan, WANG Bin, *et al.* Study of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) by In-situ Micro-Raman Spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(4): 646-648.
- 林海波, 徐晓轩, 王斌, 等. Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): Poly(styrene sulfonate)的共振拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(4): 646-648.