

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

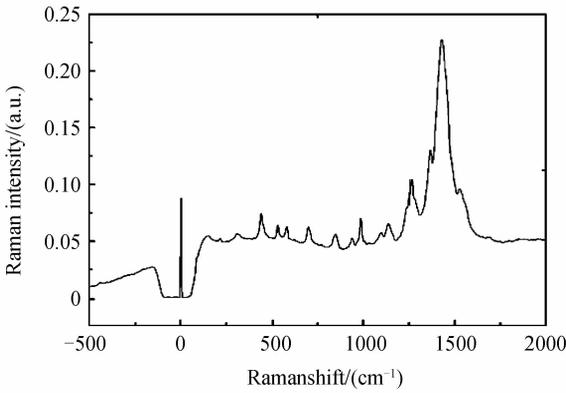


图4 新鲜器件喇曼光谱

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

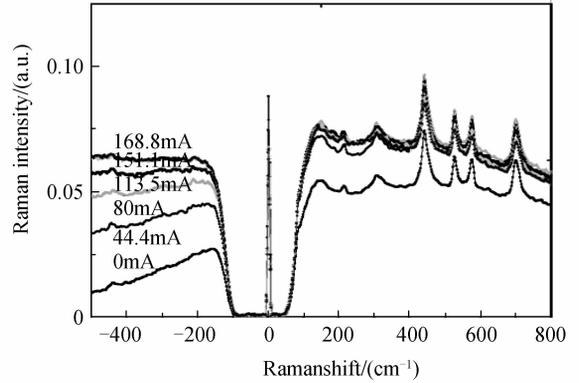


图5 不同电流密度下器件的喇曼光谱

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.

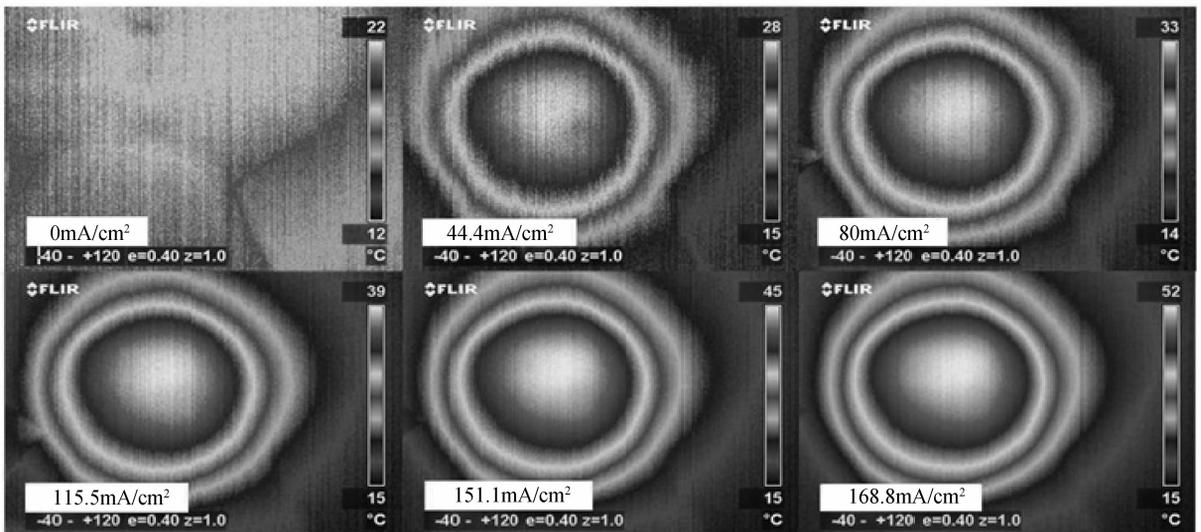


图6 不同电流密度下器件的红外热像图

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.

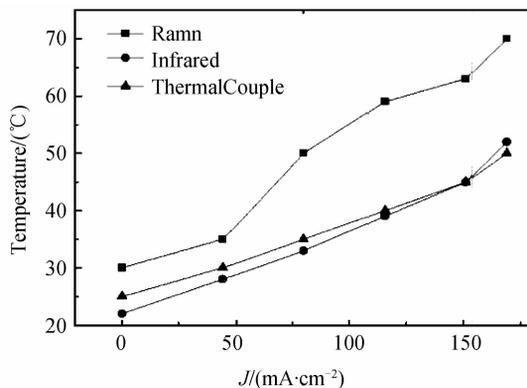


图7 不同电流密度下红外测温仪,热电偶和由喇曼光谱计算出的温度对比

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.