

新型共轭聚合物 PFO-BT15 发光二极管的电老化研究

秦哲¹, 许伟², 林海波¹, 王斌¹, 孙秀峰¹, 徐晓轩¹, 俞钢¹, 张存洲¹

1. 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071

2. 华南理工大学材料学院高分子光电材料及器件研究所, 广东 广州 510640

摘要 PFO-BT15 是一种电致发光中心波长为 550 nm 的新型共轭高分子聚合物材料, 将其制成发光二极管器件, 结构为 ITO 玻璃/聚合物 PEDOT (120 nm)/有机聚合物 PFO-BT15 (80 nm)/Ba (4 nm)/Al (200 nm), 用环氧树脂对阴极侧进行了封装, 以减少氧气和水分的进入, 从而影响器件的发光性能。在室温环境下对同样的器件进行不同电流密度的电老化处理, 记录器件的电流电压曲线, 再对老化的样品做电致发光和喇曼光谱测试。实验发现: 一方面, 通过器件恒定电流的大小影响器件的电压变化速度; 另一方面, 器件经过一定长时间的电老化, 电致发光中心波长变化较小。通过喇曼光谱的测试, 推断是因为 PEDOT 阳极的破损导致了器件的最终发光失败, 而器件发光层材料的结构保持相对稳定, 说明这种结构的聚合物有着相对稳定的光电性能, 对于提高材料发光的稳定性提供了有价值的信息, 有助于其他高效发光材料的合成以及稳定性的提高。

关键词 共轭聚合物; 电老化; 电致发光; 喇曼光谱

中图分类号: O482.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1741-04

引言

作为新一代显示器件, 聚合物 LED 具有很大的发展潜力^[1]。目前聚合物发光器件要解决的一个问题的是寿命问题。这个问题可能由多种原因引起, 但是发光材料的发光寿命是这个问题的关键, 这就意味着材料必须就有很好的稳定性。作为商品化的 OLEDs, 在不同的环境中, 对不同的应用领域必须满足不同的寿命要求 (100~10 000 h)。为了提高 OLEDs 器件的稳定性从而延长器件的寿命, 常对一些不同材料, 不同条件下制备的器件样品进行一些有目的的老化试验, 从中分析影响器件稳定性的主要因素。在此基础上找到器件老化的机理, 并提出可能有效的解决方案, 研制出更高性能的器件。

器件的老化问题每年都有很多文章讨论^[2-5]。目前共轭聚合物电致发光的研究已由亮度颜色的竞争过度到寿命的竞争, 从相关文献中我们归结出聚合物发光器件短寿命的一些原因, 有光氧化发应^[6], 黑斑效应, 金属电极接触反应, 电子空穴注入问题, 阴极的选择^[7], 量子效率, 阳极 ITO 层与空穴传输层的高势垒问题^[8], 空穴传输层的重结晶^[9], 有机层之间的相互扩散效应^[10], 器件结构^[7], 电极层的破损^[11],

发光亮度的衰减与注入电流密度成正比例^[12]等等。有机无机复合光电导器件^[13]是一种新型发光器件, 它的使用寿命问题也有待于研究。所以聚合物发光器件要想达到实际应用的目标所面临的问题还很多。

本实验的聚合物器件发光层, 使用了一种新型聚合物发光材料 PFO-BT15, 对封装好的器件在普通实验室环境下对其进行电老化处理, 通过电致发光谱和拉曼光谱测试来判断发光层材料的结构和性能的变化。在器件以恒定电流点亮的过程中, 器件的发光亮度会逐渐降低, 发光层的分子共轭结构也会在点亮的过程中发生变化, 而不同发光材料的结构稳定性也有一定的差异, 所以它们在器件点亮过程中表现出不一样的发光稳定性。通过老化实验我们发现此聚合物发光材料比以前文献中发光材料的光电性能和稳定性有了一定的提高^[14], 这对于今后的发光材料的合成提供了有用的信息。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验中所用的有机聚合物电致发光器件是由华南理工大学材料学院高分子光电材料及器件研究所提供的。器件结构为 ITO 玻璃/聚合物 PEDOT (120 nm)/有机聚合物 PFO-

收稿日期: 2007-05-28, 修订日期: 2007-09-06

基金项目: 国家教育部振兴计划项目 (A01504) 资助

作者简介: 秦哲, 1981 年生, 南开大学物理科学学院光子学中心在读博士研究生 e-mail: qinzhe@mail.nankai.edu.cn

BT15(80 nm)/Ba(4 nm)/Al(200 nm), 发光层材料是一种新型发光材料 PFO-BT15, 其分子结构如图 1 所示。器件点亮以后发黄绿色光, 发光中心波长在 550 nm。需要说明的是器件在制备好后又对器件阴极电极面用环氧树脂进行了严格的封装, 这样就控制了氧气和水分的进入, 以保证器件在点亮的过程中器件电极以及发光层不会受到破坏。

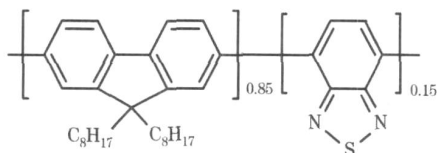


Fig 1 Molecular structure of PFO-BT15

1.2 样品老化处理与测试

样品老化用到的恒流源是 Keithley 公司 2400 型数字源表, 并用于器件老化前后伏安特性的测量, 喇曼光谱的测量用 Renishaw 公司的 MKI2000 型显微喇曼光谱仪^[15]。激发波长为 632.8 nm, 采用 180 背散射收集。实验过程中使用的物镜为 50 ×(NA = 0.50), 积分时间为 20~50 s, 积分次数为 5 次, 激光功率控制在 10 mW(在测喇曼谱实验过程中并没有发现因激光功率过高引起的样品损坏)。样品老化处理过程中取 3 块相同的有机聚合物器件样品, 标记为 PFOBT-A, PFOBT-B, PFOBT-C, 分别做新鲜, 半老化, 全老化处理。处理方法如表 1 所示。对于 PFOBT-A, 在器件制备好后不做任何处理; 对于 PFOBT-B, 先用 1 mA/0.25 cm² 恒流源点亮 200 min, 然后用 5 mA/0.25 cm² 恒流源点亮 60 min, 再用 10 mA/0.25 cm² 恒流源点亮 40 min, 样品达到半老化, 同时记录器件两端电压值; 对于 PFOBT-C, 用 20 mA/0.25 cm² 恒流源点亮老化直到器件发光失败, 同时记录器件两端电压值。随后用海洋光谱公司 PDS1000 型光谱仪测出做不同老化处理的样品的电致发光谱。器件的电老化实验在实验室环境下进行, 实验室温度为 23 °C, 湿度 34 %, 压强为一个标准大气压。

Table 1 Electrodegradation treating to OLED devices A, B and C

PFOBT-A	PFOBT-B	PFOBT-C
不做任何处理, 保持样品新鲜	1 mA/0.25 cm ² 点亮 200 min 5 mA/0.25 cm ² 点亮 60 min 10 mA/0.25 cm ² 点亮 40 min	20 mA/0.25 cm ² 点亮至发光失败

2 实验结果和讨论

在对样品 PFOBT-A 分别用 1 mA/0.25 cm², 5 mA/0.25 cm² 以及 10 mA/0.25 cm² 恒流源点亮器件过程中, 发现在最初 1~2 min 内, 器件两端电压都有所下降, 过后又慢慢升起, 说明在器件刚点亮的时候温度效应明显于器件的老化效应, 温度升高使得聚合物发光材料的电阻率降低, 从而导致电压的降低, 随后器件温度与外界达到热平衡后, 老化

效应又占据主导地位, 器件的电压开始慢慢升高。我们发现用不同的恒定电流点亮器件时器件两端的电压升高的速率也是不同的, 为了便于比较, 我们对曲线做了线形拟合, 图 2 中直线斜率为电压上升速度, 以 1 mA/0.25 cm² 点亮器件, 器件两端电压上升速度为 0.01 V/5 min。图 3 为不同的电流对应器件老化速度关系图。可以看出器件所加电流越高, 电压升高速度越快, 说明电流的大小对器件老化的速度有直接的影响。

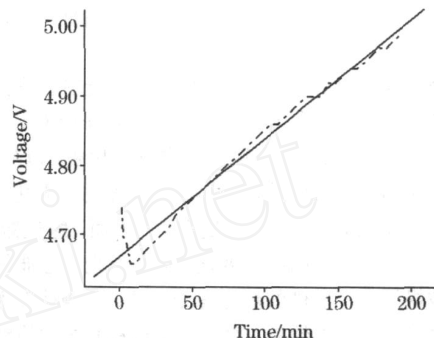


Fig. 2 Lighting PFOBT-A device with current intensity of 1 mA/0.25 cm²

1: Initial I-V curve; 2: Linear fit

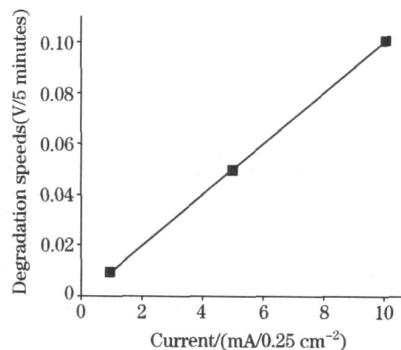


Fig. 3 Degradation speeds depending on the current through the devices

■: Degradation speeds-current curve

对样品电老化处理后我们对 3 块器件进行了电致发光谱测定(全老化器件电致发光谱是在器件快要完全发光失效前测得), 如图 4 所示。发现老化前后器件的发光波长没有发生变化, 但是各器件的伏安特性曲线显示器件的电阻率发生很大变化, 说明在器件老化过程中发光层聚合物的结构没有发生很大的变化, 而器件的电极却因为电流的强度太高产生了大面积缺陷, 导致器件发光完全失败。

为了确定以上所得结论的正确性, 分别对新鲜, 半老化, 全老化器件进行了喇曼光谱图测定, 以检测器件中电极层和发光材料层在器件老化过程中发生的结构变化。如图 5 所示, 阳极 PEDOT 在 1429 cm⁻¹处出现一个宽的峰, 它是多个峰叠加的结果^[16], 而对于具有共轭结构的 PFO-BT15, 其特征峰出现在 1608 cm⁻¹处。对比半老化器件 PFOBT-B 和新鲜器件 PFOBT-A 的喇曼谱没有发现大的区别, 而经过

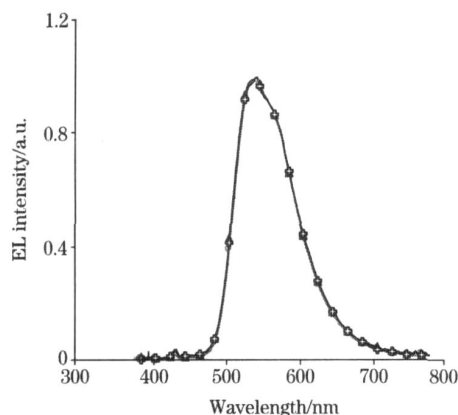


Fig 4 Electroluminescence spectra of fresh, half stress, full stress devices

○: fresh; △: halfstress; + : fullstress

20 mA/0.25 cm² 点亮直到发光失败的全老化器件 PFOBT-C, 发现 PEDOT 的特征峰变得很弱了, 说明阳极导电聚合物 PEDOT 发生了结构的破坏, 丧失了导电能力导致发光的失败。整个过程说明在老化过程中随着阳极的破损使得传输载流子的阻抗不断增大, 造成电流密度的下降, 从而导致最终的发光失败^[14]。但是从图 5 拉曼谱图中可以看到发光层 PFOBT-C 的特征峰还很明显, 说明在器件老化过程中, 聚合物的结构没有发生大的变化。这与我们以前报道的 P-PPV

聚合物发光二极管的老化现象不同^[14], 说明这种新型的有机聚合物是一种稳定性较好的发光材料。

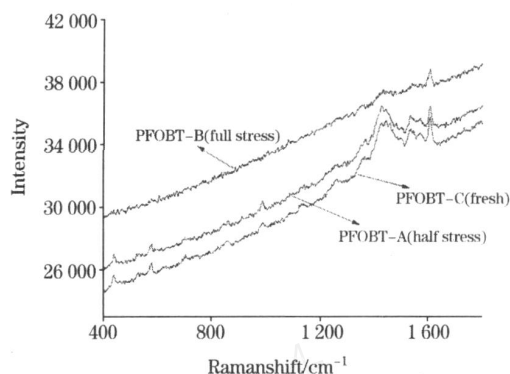


Fig 5 Raman spectra of fresh, half stress, full stress devices

3 结 论

实验表明 PFO-BT15 是一种新型的结构和光电性能比较稳定的有机聚合物发光材料, 短时间的强电流老化不能使其共轭结构发生明显变化, 而能在较大电流通过的情况下保持较长时间的稳定性。此种有机聚合物结构对于提高材料发光的稳定性提供了很有帮助的信息, 有助于其他发光材料的合成以及稳定性的提高。

参 考 文 献

- [1] Cao Yong, Parker I D, Yu Gang. Advanced Display, 2001, (2): 3.
- [2] Do L M, Han E M, Niidome Y. J. Appl. Phys., 1994, 76(9): 5118.
- [3] Parker I D, Cao Y. J. Appl. Phys., 1999, 85(4): 2441.
- [4] Lim Shuang Fang, Ke Lin, Wang Wei. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(15): 2116.
- [5] Me Elvain J, Antoniadis H, Hueschen M R. J. Appl. Phys., 1996, 80(10): 6002.
- [6] Lin Hai-bo, Xu Xiao-xuan, Yu Gang. Proceedings of SPIE, 2004, 5632: 11.
- [7] LIN Hai-bo, XU Xiao-xuan, WU Hong-bin, et al (林海波, 徐晓轩, 吴宏滨, 等). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2005, 26(4): 469.
- [8] Adachi C, Nagai K, Tamoto N. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 2679.
- [9] Han E M, Do L M, Niidome Y, et al. Chemistry Letters, 1994, (5): 969.
- [10] Fujihira M, Do L M, Koike A, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(13): 1787.
- [11] Burrows P, Bulovic F, Forrest S, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(23): 2922.
- [12] Slyke S V, Chen C, Tang C. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(15): 2160.
- [13] TANG Ai-wei, TENG Feng, GAO Yi-hao, et al (唐爱伟, 滕枫, 高银浩, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2169.
- [14] LIN Hai-bo, XU Xiao-xuan, WU Hong-bin, et al (林海波, 徐晓轩, 吴宏滨, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 701.
- [15] YU Ge, XU Xiao-xuan, LÜ Shu-hua, et al (于舸, 徐晓轩, 吕淑华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 869.
- [16] Kim Ji-seon, Ho Peter K H, Murphy Craig E, et al. Adv. Mater., 2002, 14: 2006.

Study on Electro-Degradation of New Conjugated Polymer PFO-BT15 Light Emitting Diodes

QIN Zhe¹, XU Wei², LIN Hai-bo¹, WANG Bin¹, SUN Xiufeng¹, XU Xiao-xuan¹, YU Gang¹, ZHANG Cun-zhou¹

1. Photonics Center, Nankai University, Tianjin 300071, China

2. Institute of Polymer Optoelectronic Material & Devices (IPOM), South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract In the present paper electroluminescence spectrum and Raman spectrum were used to study electro-degradation of polymer light emitting devices (PLEDs) of PFO-BT15, a new and high-efficiency emitting polymer synthesized by the institute of polymer optoelectronic material & devices (IPOM) in South China University of Technology. The PLEDs with a configuration of ITO glass/ PEDOT(120 nm)/ PFO-BT15(80 nm)/ Ba(4 nm)/ Al(200 nm) emitted green light at 550 nm when 5 V dc voltage was applied. Three of those devices were used to study the electro-degradation mechanism of PLEDs. Device A was deposited in vacuum box in dark room to keep sample fresh; Device B was first lighted with current of 1 mA $\cdot$ 0.25 cm⁻² for 200 minutes, then with current of 5 mA $\cdot$ 0.25 cm⁻² for 60 minutes, finally with current of 10 mA $\cdot$ 0.25 cm⁻² for 40 minutes; Device C was lighted with current of 20 mA $\cdot$ 0.25 cm⁻² until the electroluminescence failure. Our experimental results indicate that the degradation speeds highly depend on the current through the devices. The stressed devices show the decrease in electroluminescence efficiency. However, the luminescence spectrum of the stressed device did not change compared with the fresh device, which suggest that the structure of the luminescent polymer did not change with the electro-stress. Raman spectrum was employed to probe the structure changes of the materials used in the device. We found that the PEDOT Raman peak disappeared and the PFO-BT15 Raman peak still existed in electro-stress device. The results confirmed that it was the breakage of the PEDOT layer instead of degradation of emitting polymer, that led to the final failure of the PLEDs device. This work gives some valuable information for the design and development of highly stable organic light-emitting device.

Keywords Conjugated polymer; Electro-degradation; Electroluminescence; Raman spectra

(Received May 28, 2007; accepted Sep. 6, 2007)