

SAŠA B. TRIFUNOVIĆ
DEJAN S. MILIČEVIĆ
MAJA M. MIČIĆ
TIHANA M. MUDRINIĆ
EDIN H. SULJOVRUJIĆ

Institut za nuklearne nauke Vinča,
Univerzitet u Beogradu, Beograd,
Srbija

NAUČNI RAD

UDK 539.23.543.48

DOI: 10.2298/HEMIND100519062T

UTICAJ STARENJA NA MORFOLOŠKE I OPTIČKE KARAKTERISTIKE TANKIH TPD FILMOVA

*U ovom radu ispitan je uticaj prirodnog starenja na morfološke i optičke karakteristike TPD (*N,N'*-bis(3-metilfenil)-*N,N'*-difenilbenzidin) tankih filmova. Inicijalno, filmovi su pripremljeni fizičkom vakuurom depozicijom pare, sa kosinusnom raspodelom debljine duž monokristalne SiO₂ podloge. Morfologija tankih filmova proučavana je optičkom (OM) i „atomic force“ (AFM) mikroskopijom. Prostorno korelisana morfološka (AFM i OM) i optička (apsorbanca i fotoluminescencija) merenja primenjena su za određivanje uzajamne veze optičkih osobina i različitih morfologija filma. Promene u apsorpcionim i fotoluminescentnim spektrima čvrsto su povezane sa promenama u mikrostrukтури nastalim starenjem filmova. Bez obzira na morfološke i razlike u debljini filma (za dva reda veličine) svi filmovi neposredno nakon deponovanja pokazuju amorfno uređenje. Odležavanjem ovih filmova u normalnim atmosferskim uslovima (prirodno starenje) uočavaju se kako morfološke tako i promene u optičkim osobinama izazvane kristalizacijom. Svojsvo amorfni TPD filmova da kristališu je takođe potvrđeno i diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC). Svi rezultati ukazuju na ograničenu mogućnost upotrebe TPD filmova u organskim elektroluminescentnim uređajima.*

Organske svetlosno-emitujuće diode (eng. *organic light-emitting diode*, OLED) privlače veliku pažnju ne samo sa stanovišta akademskog interesovanja već i sa stanovišta njihove primene za optoelektronske uređaje, posebno u proizvodnji displeja. Najveća prednost OLED displeja u odnosu na tradicionalne tečno-kristalne (eng. *liquid crystal display*, LCD) je ta što ne zahtevaju pozadinsko osvetljenje zbog čega crpe manje energije, imaju veću brzinu odziva i daju jasniju sliku. Na drugoj strani, degradacija OLED materijala ograničava njihovu primenu. Amorfni organski molekularni materijali su dobri kandidati za primenu u izradi OLED [1]. Mnogi istraživači su usmerili svoju pažnju na dugoročnu stabilnost OLED i tankih filmova koji predstavljaju njihovu osnovnu komponentu. Predstavljeno je nekoliko radova o poreklu degradacije organskih elektroluminescentnih (EL) uređaja [2–5]. U pokušaju da povećaju EL efikasnost i stabilnost, mnogi istraživači rade na daljem unapređenju organskih materijala sa potrebnim EL karakteristikama. *N,N'*-Bis(3-metilfenil)-*N,N'*-difenilbenzidin (TPD) našao je široku primenu kao injektor šupljina u organskim EL uređajima usled velike mobilnosti nosioca naelektrisanja i sposobnosti formiranja amorfno-filmova [6]. Međutim, vakuumski evaporisan TPD film koji je inicijalno amorfan, osetljiv je na prisustvo kiseonika i nestabilan je morfološki i termički [1]. Zbog toga se radi povećanja stabilnosti filma u poslednje vreme razvijaju derivati TPD [7–9]. Razumevanje mehanizma nukleacije i dinamike rasta molekularnog tankog filma je osnova za kontrolu morfologije. Usled slabih heterogenih interakcija, rast organskog tankog filma na

neorganskoj podlozi često se odvija po Volmer–Weberovom mehanizmu. Takav rast karakteriše inicijalno obrazovanje molekularnih agregata čija veličina i broj rastu tokom depozicije do dostizanja „perkolacije“. Za sagledavanje detalja morfološke evolucije TPD filma, potrebno je pripremiti veliki broj uzoraka uz sistematsku promenu vremena depozicije ili brzine depozicije ili primeniti kombinatorijalni metod fizičke depozicije što znatno smanjuje vreme potrebno za izvođenje eksperimenta [10]. Efikasnost luminescencije uređaja zavisi od osobina i hemijske strukture TPD sloja [11]. Različite brzine depozicije tankih filmova proizvode različite morfologije površine koje očevidno utiču na luminescenciju uređaja [12].

U ovom radu predstavljene su promene u morfološkim i optičkim karakteristikama TPD tankih filmova nastale vremenom, odlaganjem uzoraka u stabilnim atmosferskim uslovima (20 °C) u prisustvu kiseonika, tj. usled prirodnog starenja materijala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Tanki TPD filmovi su pripremljeni iz praha (American Dye Source, Inc.) primenom fizičke depozicije pare u visokom vakuumu (10⁻⁷ Torr) korišćenjem temperaturno stabilizovanog tantalovog broda sa otvorom za evaporaciju prečnika 2 mm. TPD filmovi su evaporisani na pravougaone (2×7 cm) pločice od monokristalnog SiO₂ koje su postavljene na rastojanju 30 mm od evaporatora. Kao rezultat, debljina deponovanog filma znatno varira duž silicijumske podloge. Merenja apsorbanacije su izvršena pomoću UV–Vis spektrofotometra (HP-8452). Prostorno korelisane AFM slike deponovanih TPD filmova načinjene su primenom DI Dimension 5000 AFM (Veeco Instruments). Snimanje je izvedeno u vazduhu korišćenjem bezkontaktnog moda

Autor za prepisku: D. Miličević, Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Alasa 12, p.pr. 522, 11001 Beograd, Srbija.

E-pošta: dejanmilicevic@vinca.rs

Rad primljen: 19. maj 2010

Rad prihvaćen: 25. oktobar 2010

sa mekom silicijumskom gredicom. Sva merenja su izvedena neposredno posle deponovanja filмова i 90 dana nakon toga. Analiza slika dobijenih optičkom mikroskopijom je sprovedena radi praćenja grubih morfoloških promena (šest meseci nakon evaporacije). Primenom DSC analize (DSC 2 Perkin-Elmer) ispitan je uticaj starenja na TPD. Brzina evaporacije sa Knudsenove ćelije ima kosinusnu zavisnost [13]. Kao rezultat, prostorna optička gustina deponovanog filma je oblika:

$$A = A_0 \cos^n(\arctan(r/d))$$

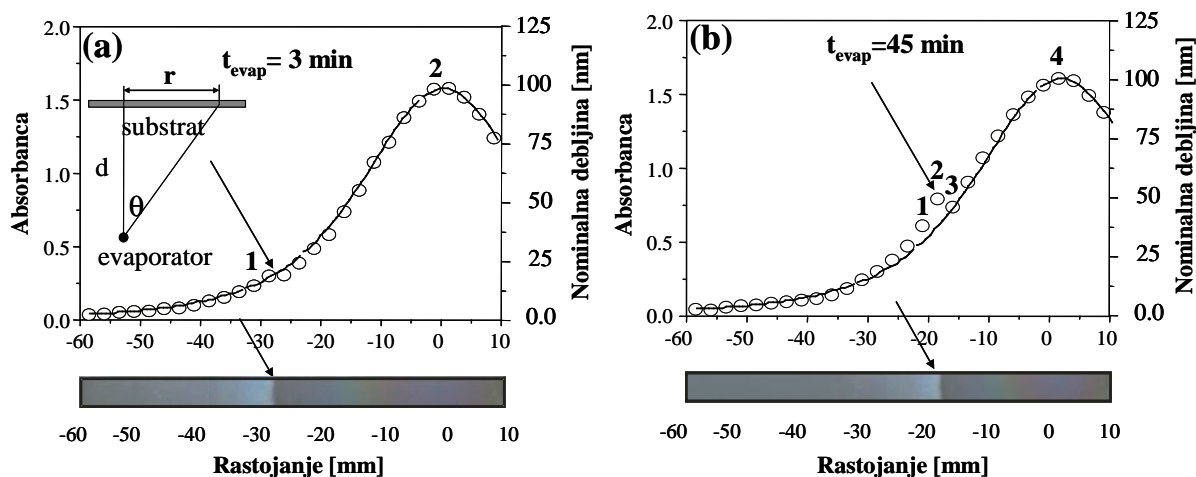
gde je A_0 apsorbanca deponovanog filma na $r = 0$ (tačka na podlozi neposredno iznad evaporatora), r je prostorna koordinata podloge, dok je d rastojanje između vrha evaporatora i podloge. Eksponent n zavisi od rastojanja d , veličine otvora na evaporatoru, kao i od oblika samog evaporatora. Dakle, mereći samo apsorbanca direktno

iznad evaporatora, možemo predvideti vrednost apsorbanacije u bilo kojoj tački na podlozi. Nominalna debljina filma je dobijena iz merenja apsorbanacije korišćenjem apsorpcionog koeficijenta za TPD, $\alpha = 1.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ na 352 nm [14].

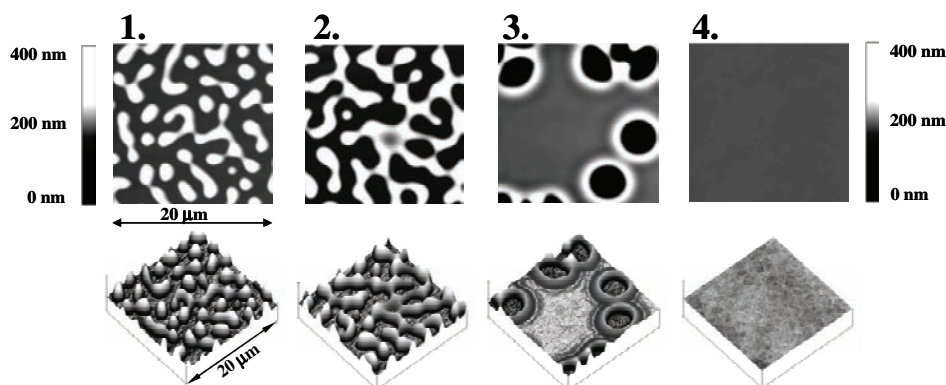
REZULTATI I DISKUSIJA

Digitalni snimci filмова dobijenih fizičkom deponizacijom pare u trajanju od 3 i 45 min pokazuju prisustvo dve sekcije vizuelno jasno odvojene oštrom granicom (slika 1). Povećanjem vremena evaporacije granica između sekcija se pomera bliže nultoj tački. Sekcija filma iznad evaporatora je transparentna, dok je drugi deo neproziran.

Evolicija morfologije TPD filma evaporisanog 45 min prikazana je na slici 2. Promene u morfologiji tan-



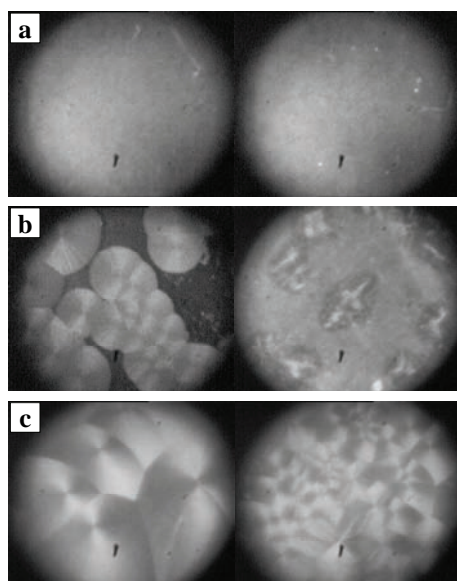
Slika 1. Apsorbancija i nominalna debljina deponovanih TPD filмова u funkciji rastojanja od nulte tačke, evaporisanih 3 (a) i 45 min (b). Brojevi predstavljaju pozicije na različitim udaljenostima od nulte tačke na kojima su izvršena merenja apsorpcionih i PL spektara i AFM snimanja; za (a): 1 – 31,0 mm, 2 – 1,0 mm; za (b): 1 – 21,0 mm, 2 – 20,0 mm, 3 – 18,0 mm, 4 – 1,0 mm. Figure 1. Absorbance and nominal thickness of deposited TPD films as functions of different distances from the zero point, evaporated for 3 (a) and (b) 45 min. Numbers represent places (distances from the zero point) at which absorption, PL spectra and AFM measurements were made; a) 1 – 31.0 mm, 2 – 1.0 mm; b) 1 – 21.0 mm, 2 – 20.0 mm, 3 – 18.0 mm, 4 – 1.0 mm.



Slika 2. AFM slike ($20 \times 20 \mu\text{m}$) deponovanih TPD filмова sa ugaonom zavisnošću debljine, evaporisanih 45 min, načinjene na različitim udaljenostima od nulte tačke: 1 – 21,0 mm, 2 – 20 mm, 3 – 18,0 mm, 4 – 1,0 mm. Figure 2. Representative AFM images ($20 \times 20 \mu\text{m}$) of vapour deposited TPD films with the angle-dependent thickness, evaporated for 45 min, taken at different distances from the zero point: 1 – 21.0 mm, 2 – 20 mm, 3 – 18.0 mm, 4 – 1.0 mm.

kog filma su posledica razlike nominalne debljine duž podloge za evaporaciju. Sa povećanjem nominalne debljine TPD filma, morfološke promene se kreću od faze retko naseljenih sferičnih agregata (droplet faza) (slika 2-1), zatim faze zbijenih kapljica (striplet faza) (slika 2-2) koja prelazi u ravnu površinu sa porama (inverzna droplet faza) (slika 2-3) i završavaju se uniformnim TPD filmom (slika 2-4).

Pripremljeni uzorci deponovanog filma su izloženi dejstvu kiseonika i ostavljeni u stabilnim atmosferskim uslovima (20 °C) u trajanju od šest meseci. Starenjem tankog filma dešavaju se značajne strukturne promene koje se mogu jasno uočiti optičkom mikroskopijom. Na snimcima (slika 3) uočava se prisustvo sferulitne strukture što je najizraženije na pozicijama koje su se nalazile neposredno iznad evaporatora (nulta tačka). U zonama najudaljenijim od nulte tačke nije došlo do strukturnih promena uočljivih optičkim mikroskopom. Zanimljiv je podatak vezan za dimenzije sferulita nastalih u tankom filmu. Naime, sferuliti nastaju u materijalu debljine nekoliko desetina nanometara, pri čemu je prečnik prosečne dimenzije oko 5 nm u zoni gde su najrazvijeniji, što predstavlja značajnu dimenzionu razliku (pet redova veličine).

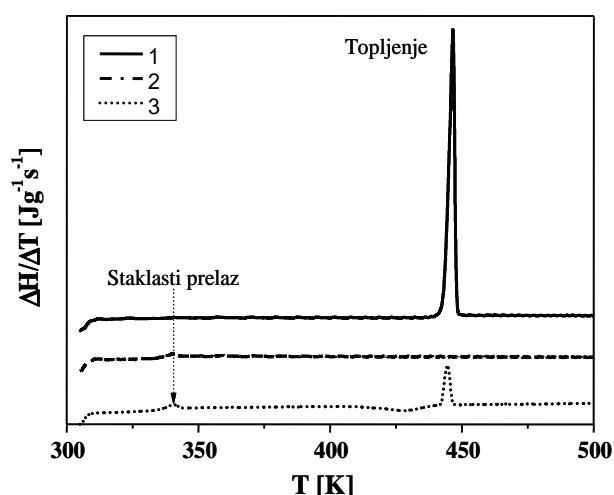


Slika 3. Slike tankih TPD filmova snimljene optičkim mikroskopom na uzorcima evaporisanim 45 min, starim 6 meseci, na različitim udaljenostima od nulte tačke: a) 40, b) 16 i c) 1 mm.

Figure 3. Optical microscopy images of thin TPD films evaporated for 45 min, obtained 6 months after deposition, at different distances from the zero point: a) 40, b) 16 and c) 1 mm.

Termijskom analizom TPD-a u prahu potvrđena je polikristalna struktura materijala (slika 4). Brzim hlađenjem istopljenog materijala dobijen je u potpunosti amorfni uzorak na šta ukazuje odsustvo pika topljenja u dru-

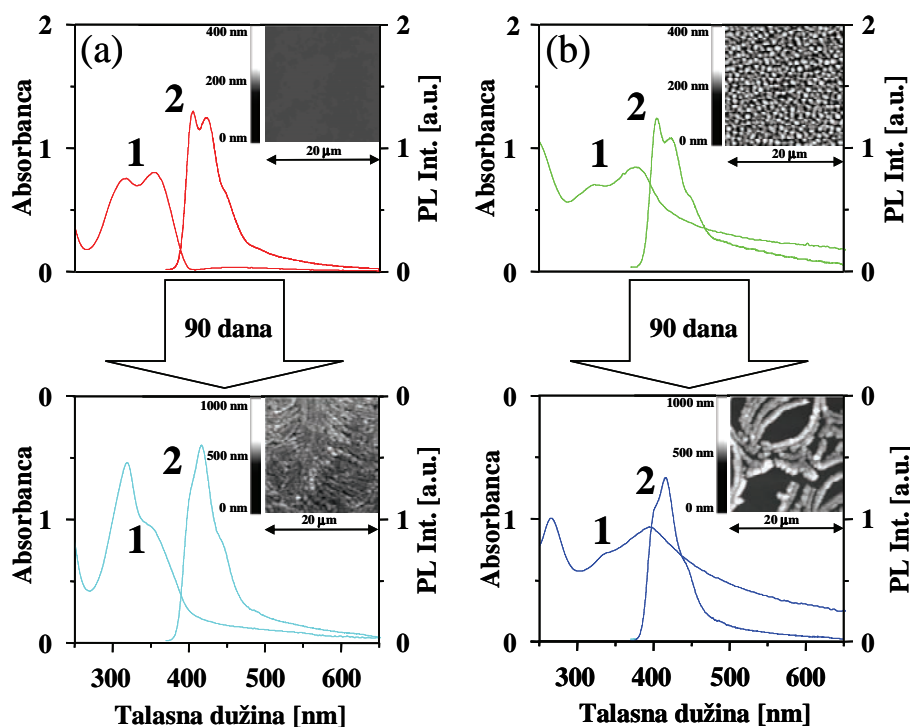
gom prolazu. Ovakav materijal pokazuje osobine karakteristične za amorfne polimerne materijale tj. jasno je uočljiv staklasti prelaz na temperaturi od oko 65 °C. Ovaj uzorak je podvrgnut DSC analizi nakon 15 dana. Termogram nedvosmisleno pokazuje ponovno prisustvo kristalne faze. Pretpostavka je da postoje razlike u mehanizmu reorganizacije strukture u tankom filmu i u amorfnoj masi TPD-a, ali je potvrđena analogija u ponašanju prilikom prirodnog starenja materijala tj. usled kristalizacije. Ovako starenje materijala je ekvivalent fizičkom starenju polimera, a posledica je reorganizacije u pakovanju molekula.



Slika 4. DSC termogrami polikristalnog praha TPD: 1 – prvi prolaz, 2 – drugi prolaz odmah nakon 1. prolaza i 3 – treći prolaz, 15 dana nakon 2. prolaza.

Figure 4. DSC curves of the polycrystalline TPD powder: 1 – first run, 2 – second run (immediately after the 1st one) and 3 – third run (15 days after the 2nd one).

Dublji uvid u morfološke promene na površini tankog filma moguće je ostvariti prostorno koreliranim merenjima apsorpcije i fotoluminescencije i analizom AFM snimaka. Rezultati navedenih merenja predstavljani su na slici 5. Prikazani su reprezentativni uzorci nastali fizičkom depozicijom pare u trajanju od tri minuta. U transparentnoj oblasti (slika 5a), tanki film je uniforman i ravan, amorfne strukture. Prirodnim starenjem (90 dana) dolazi do kristalizacije filma što je uočljivo na AFM slikama koje prikazuju evoluciju morfologije. Očevidan je prelaz uniformnog ravnog filma amorfne strukture u sitnozrnu kristalnu strukturu velike urednosti. Pored toga, jasno su vidljive i promene u apsorpcionim i fotoluminescentnim spektrima. Starenjem tankog TPD filma i povećanjem njegove urednosti dolazi do sužavanja pikova koji odgovaraju maksimumu apsorpcije i luminescencije i njihovog pomeranja ka manjim odnosno većim talasnim dužinama. Analogno ponašanje TPD pokazuje i u oblasti neprozirnog filma (slika 5b). Porast urednosti i povećanje udela kristalne faze dešava se u meri u kojoj taj proces dozvoljava debljina de-



Slika 5. Apsorpcioni i PL spektri i AFM slike deponovanih TPD filmova, evaporisanih 3 min, snimljeni na različitim udaljenostima od nulte tačke: a) 1,0 i b) 31,0 mm, neposredno nakon evaporacije i posle 90 dana. (1 – apsorpcioni, 2 – PL spektar).

Figure 5. Absorbance (1), PL spectra (2) and AFM images of deposited TPD films, evaporated for 3 min, taken at different distances from the zero point: a) 1.0 and b) 31.0 mm, immediately after evaporation and after 90 days.

ponovanog filma. Može se primetiti širenje zadnjeg dela apsorpcionog spektra koji odgovara velikim talasnim dužinama, što je karakteristika procesa rasejanja svetlosti. Rasejanje svetlosti je izazvano postojanjem mikroskopskih agregata TPD-a koji su vidljivi na AFM snimcima.

ZAKLJUČAK

Prikazana je mogućnost primene kombinatorijalne fizičke depozicije pare za ispitivanje i optimizaciju tankih organskih filmova. Ugaona zavisnost depozicije pare je iskorišćena u pripremi gradijentnih TPD filmova sa kontinualnom promenom nominalne debljine duž substrata. Bez obzira na morfološke i razlike u debljini filma (za dva reda veličine) svi filmovi neposredno nakon deponovanja pokazuju amorfno uređenje. Odležavanjem ovih filmova u normalnim atmosferskim uslovima (prirodno starenje) primećuju se kako morfološke tako i promene u optičkim osobinama izazvane kristalizacijom. Optičkom mikroskopijom starenih uzoraka uočena je sferulitna struktura što je najizraženije na pozicijama koje su se nalazile neposredno iznad evaporatora. Svojstvo amorfnih TPD filmova da kristališu je potvrđeno i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Pretpostavka je da postoje izvesne razlike u mehanizmu reorganizacije strukture u tankom filmu i u amorfnoj masi TPD-a, ali je potvrđena njihova težnja za kristalizacijom

u atmosferskim uslovima. Povećanje kristalnog udela u tankim filmovima uzrokuje jasno vidljive promene u apsorpcionim i PL spektrima.

Svi rezultati ukazuju na ograničenu mogućnost upotrebe TPD filmova u organskim elektroluminescentnim uređajima.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen zahvaljujući Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj (projekat br. 172026).

LITERATURA

- [1] K. Okumoto, K. Wayaku, T. Noda, H. Kageyama, Y. Shirota, Amorphous molecular materials: charge transport in the glassy state of *N,N'*-di(biphenyl)-*N,N'*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamines, *Synthetic. Met.* **111-112** (2000) 473–476.
- [2] P.S. Vincett, W.A. Barlow, R.A. Hann, G.G. Roberts, Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films, *Thin Solid Films* **94** (1982) 171–183.
- [3] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913–915.
- [4] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Blue light-emitting organic electroluminescent devices, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 799–801.
- [5] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Blue-light-emitting organic electroluminescent devices with oxa-

- diazole dimer dyes as an emitter, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1812–1816.
- [6] M. Abkowitz, D.M. Pai, Comparison of the drift mobility measured under transient and steady-state conditions in a prototypical hopping system, *Philos. Mag. B* **53** (1986) 193–216.
- [7] J. Shi, C.W. Tang, Doped organic electroluminescent devices with improved stability, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1665–1667.
- [8] D.F. O'Brien, P. Burrows, S.R. Forrest, B.E. Koene, D. Loy, M. Thompson, Hole transporting materials with high glass transition temperatures for use in organic light emitting devices, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1108–1112.
- [9] B.E. Koene, E. Loy, M.E. Thompson, Asymmetric triaryldiamines as thermally stable hole transporting layers for organic light-emitting devices, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2235–2250.
- [10] E. Suljovrujić, M. Mičić, S. Demić, V.I. Srdanov, Combinatorial approach to morphology studies of epitaxial thin films, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 121902–121904.
- [11] E.Z. Kurmaev, K. Endo, T. Ida, T. Otsuka, S.Y. Kim, G.S. Chang, A. Moewes, N.Y. Kim, C.N. Whang, D.L. Ederer, The electronic structure of TPD films grown by different methods, *Org. Electron.* **3** (2002) 15–21.
- [12] M. Mandai, K. Takarda, T. Aoki, T. Fujinami, Y. Nakaniishi, Y. Hataneks, AFM observation for the change of surface morphology of TPD thin films due to thermal annealing, *Synthetic Met.* **91** (1997) 123–124.
- [13] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, New York, 2002.
- [14] W. Holzer, A. Penzkofer, H.H. Hörhold, Travelling-wave lasing of TPD solutions and neat films, *Synthetic Met.* **113** (2000) 281–287.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF AGEING ON THE MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THIN TPD FILMS

Saša B. Trifunović, Dejan S. Miličević, Maja M. Mičić, Tihana M. Mudrinić, Edin H. Suljovrujić

The “Vinča” Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

This paper presents the influence of ageing on the morphological and optical properties of TPD (*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine) thin films. Understanding of the nucleation mechanism and growth dynamics of molecular thin films is pivotal for controlling their morphology and the film interfacial properties, while the influence of ageing is essential for the potential commercial utilization. Initially, thin films were prepared using a combinatorial physical vapour deposition (CPVD) method, following a cosine-like distribution profile of thickness along monocrystal silica substrate. Morphology of thin films was investigated by using optical (OM) and atomic force microscopy (AFM). The link between optical properties and the resulting thin film morphology was made by spatially correlated morphological (AFM and OM) and optical (absorption and photoluminescence) measurements. The changes in the absorption and photoluminescence spectra are strongly connected to the ageing-induced changes in the microstructure of thin films. Regardless of morphological and differences in the film thickness (two orders of magnitude), all films show amorphous arrangement just after the deposition. Ageing of these films in regular atmosphere conditions results in morphological and changes in optical properties induced by the crystallization. The crystallization of initially amorphous samples was also confirmed by the differential scanning calorimetry (DSC) measurements. All results indicate the limited possibility of using TPD films in organic electroluminescent devices.

Ključne reči: Fizička depozicija pare
• Morfologija površine • Tanki filmovi

Key words: Physical vapor deposition
• Substrate morphology • Thin films