

## Mehanizam gašenja fotoluminescencije u tankim filmovima N,N -bis(3-methylphenyl)-N,N -bis(phenyl)benzidine osvetljenih UV svetloš u u vazduhu

ALEKSANDAR Ž. TOMOVI , Univerzitet u Beogradu,

Institut za fiziku, Beograd

VLADIMIR P. JOVANOVI , Univerzitet u Beograd

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd

IVANA V. URIŠI , Univerzitet u Beogradu,

Institut za fiziku, Beograd

MILAN M. PEJI , Institut za istraživanje i razvoj složenih sistema, Beograd

VIKTOR Z. CEROVSKI, Univerzitet u Beogradu,

Institut za fiziku, Beograd

SUZANA M. BLESI , Univerzitet u Beogradu,

Institut za medicinska istraživanja, Beograd

RADOMIR ŽIKI , Univerzitet u Beogradu,

Institut za fiziku, Beograd

Originalni nau ni rad

UDC:539.232:535.241.5

66.018

DOI:10.5937/tehnika1506909T

*U ovom radu je prikazana studija mehanizma gašenja fotoluminescencije (FL) tankih amorfnih filmova N,N-bis(3-methylphenyl)-N,N-bis(phenyl)benzidine (TPD) izloženih UV zra enju u vazduhu. TPD je organski molekul koji se esto koristi u izradi organskih svetle ih dioda (OLED). Prilikom izlaganja TPD filmova UV zra enju u vazduhu, dolazi do fotooksidacije TPD molekula, te iz tog razloga fotoluminescencija TPD filmova opada eksponencijalno sa vremenom osvetljavanja filmova, odnosno sa pove anjem koncentracije ne isto a nastalih usled fotooksidacije. Intenzitet fotoluminescencije opadne na polovinu svoje po etne vrednosti u slu aju kada je 0.4 % ne isto a prisutno u filmu. U tom slu aju je srednje rastojanje izmedju ne isto a (akceptora) šest puta ve e od srednjeg rastojanja izme u TPD molekula (donora). Direktan dugodometni Forsterov transfer energije je odba en kao mehanizam gašenja fotoluminescencije jer je spektralno preklapanje emisije donora i apsorpcije akceptora zanemarljivo. Iz ovog razloga je postulirana ekscitonska difuzija u TPD filmovima, analogno nalazima u postoje oj literaturi. Prisustvo produkata oksidacije je potvr eno uz pomo infracrvene (IR) spektroskopije. Takodje, izra unat je IR spektar koriste i teoriju funkcionala gustine (DFT) i dobijeno je dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.*

**Klju ne re i:** fotoluminescencija, tanki organski filmovi, TPD molekul, UV zra enje

### 1. UVOD

Poznato je da organski materijali degradiraju kada su simultano izloženi svetlu, vlazi i/ili kiseoniku [1–5], zbog toga je neophodna enkapsulacija organskih elektronskih uređjaja (organskih svetle ih dioda, OLED).

Bez obzira na progres koji je postignut u oblasti enkapsulacije [6-8], ni jedan od metoda nije savršen. Jedan of faktora koji uti e na životni vek OLED je di

fuzija vazduha kroz enkapsulacionu barijeru. Ve ina studija se bavi degradacijom koja se doga a tokom rada ure aja, odnosno film se ne posmatra zasebno ve kao integralni deo ure aja [9, 10].

Simultano prisustvo vazduha i svetla može da dovede degradacije organskih filmova usled interakcije pobu enih molekula sa kiseonikom [4, 11–16]. Ova interakcija rezultuje formiranjem novih vrsta – u daljem tekstu ne isto a – koje mogu zna ajno da uti u na razli ite osobine filma, kao što su dužina difuzije ekscitona, fotoluminescencija, termalna (morfološka) stabilnost itd. Dublje razumevanje ponašanja osobina filmova pod uticajem prisustva ne isto a može da dovede to tehnološkog progressa koji za posledicu može

Adresa autora: Aleksandar Tomovi , Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku, Zemun, Pregrevica 118

Rad primljen: 02.06.2015.

Rad prihva en: 19.06.2015.

da ima produženje životnog veka organskih elektro-nskih ure aja.

U ovom radu je izu avano ponašanje fotoluminescencije (FL) amorfnih filmova TPD izloženih UV svetlosti u vazduhu. Ovaj materijal je veoma esto upotrebljavan pri izradi OLED ure aja i naj eš e se koristi kao šupljinski transportni sloj. Simultana ekspozicija filmova UV svetlosti i kiseoniku dovodi do nastajanja foto-oksidovanih molekula (ne isto a) u TPD filmu [17], koju za posledicu imaju efikasno gašenje FL ak i za veoma male koncentracije ne isto a. Na osnovu merenja apsorbance i FL tankih amorfnih filmova TPD u funkciji vremena osvetljavanja UV svetloš u u prisustvu vazduha odre ena je koncetracija ne isto a koja je potrebna da bi se ugasilo 50 % fotoluminescencije. Dati su eksperimentalni infracrveni spektri osvetljenog i neosvetljenog filma, i upore ni sa teorijskim spektrima dobijenim uz pomo teorije funkcionala gustine (DFT).

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD

Amorfni tanki filmovi TPD (Sigma Aldrich, 99 % isto e) napareni su pod uslovima visokog vakuuma  $5 \times 10^{-6}$  Torr, uz pomo Knudsenove efuzione elije sa otvorom od 3 mm. Temperatura elije je održavana na 190 °C koriš enjem izvora napajanja Sorensen DCS8-125E ija je kontrola vršena kroz povratnu spregu. Tipi na depozicija je trajala 10 minuta, prose na debljina filmova dobijenih za to vreme iznosi 200 nm. Debljina filma  $d$  je odre ena na osnovu merenja apsorbance koriste i vrednost apsorpcionog koeficijenta  $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  na 355 nm [18]. Filmovi su naparavani na kvarcne, staklene i KBr (Sigma Aldrich) supstrate. Pre naparavanja supstrati su iš eni sa deterđentom, zatim u ultrasoni noj kadici u izopropanolu, a zatim u ultra istoj vodi (Milli-Q 18.2 M cm na 25°C) nakon ega su sušeni azotom. KBr supstrati su koriš eni bez prethodnog tretmana.

Filmovi su izloženi UV zra enju dobijenom iz UV LED 350 nm sa maksimalnom gustinom snage od  $I_{UV}^{max} = 3 \text{ mWcm}^{-2}$ , koja je odre ena merenjem uz pomo Solar Light Co. PMA 2110 UVA senzora. Tanki filmovi TPD su osvetljeni sa UV diodom snage  $1.7 \text{ mWcm}^{-2}$  izmerene u rasponu od 300–400 nm (merenje snage izvršeno je uz pomo ure aja: Solar Light Co. PMA 2110 UVA sensor).

Promene u apsorpcionim spektrima TPD filma na kvarcu osvetljenog sa  $I_{UV} = 1.7 \text{ mWcm}^{-2}$  su pra ene na Beckman Coulter DU 700 spektrofotometru.

Isti UV LED je koriš en za ekscitaciju u cilju dobijanja fotoluminescentnih spektara i za pra enje brzina promene apsorbance i fotoluminescencije. Prilikom osvetljavanja filma u vazduhu obe veli ine su merene u istoj ta ki na filmu koriste i Princeton

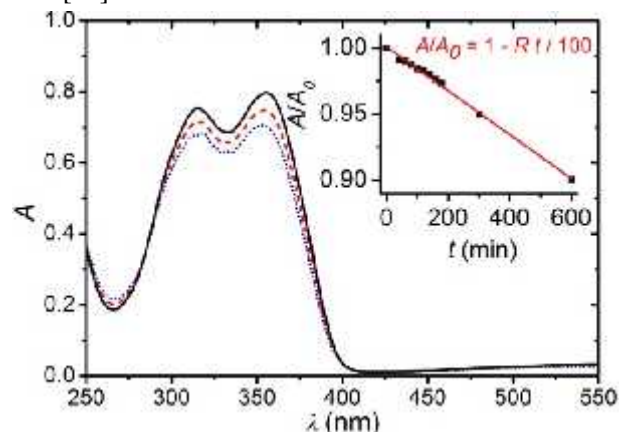
Instruments Acton SP2500 spektrometar sa instaliranom Pixis 100 CCD kamerom.

Infracrveni (IR) spektri osvetljenog i neosvetljenog filma izmereni su na ure aju Nicolet iN10 sa hlaenim detektorom, sa površine uzorkovanja  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  i rezolucijom od  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Vibracioni spektri molekula TPD i dva mogu a produkta oksidacije su dobijeni koriste i teoriju funkcionala gustine (DFT). Kalkulacije su izvedene u programu NWCHEM [19], pri emu je koriš en hibridni funkcional B3LYP i skup bazisnih funkcija 6-31G\*.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazana je promena apsorpcionog spektra TPD filma u zavisnosti od vremena  $t$  osvetljavanja UV svetloš u u vazduhu. Ozra ivanje filmova u vazduhu dovodi do postepenog smanjenja obe apsorpciona maksimuma u regionu od 325–400 nm. Pad vrednosti apsorpcionih maksimuma je posledica foto-oksidacije filma: pobu eni TPD molekuli interaguju sa molekulima kiseonika koji su difundovali u film [17].

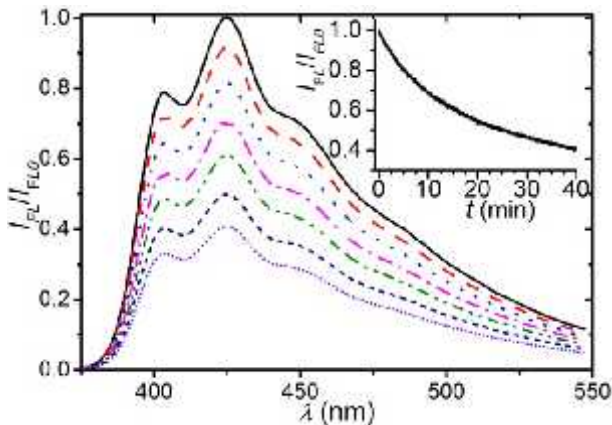


Slika 1 – Apsorpcioni spektri neosvetljenog TPD filma (puna linija), posle 300 min (isprekidana linija) i nakon 600 min osvetljavanja (ta kasta linija). U umetku je prikazano ponašanje vrednosti apsorbance na 355 nm normalizovane na vrednost u po etnom trenutku u zavisnosti od vremena osvetljavanja. TPD film debljine 115 nm je osvetljen UV svetloš u intenziteta  $I_{UV} = 1.7 \text{ mWcm}^{-2}$

U cilju pra enja promena u filmu vrednost apsorbance na 355 nm je normalizovana na po etnu vrednost  $A_0$  u trenutku  $t = 0$  i nacrtana u zavisnosti od vremena osvetljavanja  $t$  (umetak Slike 1). Uo eno je da se vrednost normalizovane apsorbance  $A/A_0$  linearno smanjuje sa vremenom osvetljavanja. Iz linearnog fita ove zavisnosti možemo da dobijemo brzinu promene  $R$  normalizovane apsorbance, koja za film na slici 1 iznosi 0.017%/min. Možemo da pretpostavimo

da  $R$  tako e odgovara i brzini promene koncentracije ne isto a prisutnih u filmu.

Uticaj UV zra enja na fotoluminescenciju istog filma prikazan je na Slici 2 u vidu serije spektara dobijenih za razli ito vreme ozra ivanja. O igledno je da intenzitet fotoluminescencije opada, me utim nema promena u obliku spektra. Intenzitet fotoluminescencije  $I_{FL}$  na talasnoj dužini  $\lambda = 425$  nm, normalizovan da vrednost  $I_{FL0}$  u  $t = 0$ , opada eksponencijalno sa vremenom osvetljavanja  $t$  (umetak slike 2).



Slika 2 – Intenzitet fotoluminescencije  $I_{FL}$ , normalizovan na vrednost  $I_{FL0}$  na talasnoj dužini  $\lambda = 425$  nm u  $t = 0$  s, u zavisnosti od  $t$  (prikazane krive dobijene su za  $t = 0, 2, 5, 9.5, 15.5, 25$  i  $40$  min). Vidno je da  $I_{FL}/I_{FL0}$  opada monotono sa vremenom osvetljavanja. U umetku je prikazan intenzitet  $I_{FL}/I_{FL0}$  na  $425$  nm normalizovan na svoju početnu vrednost u funkciji vremena osvetljavanja. TPD film debljine  $115$  nm je osvetljen UV svetloš u intenziteta  $I_{UV} = 1.7$  mWcm<sup>-2</sup>

Vreme koje je potrebno da intenzitet fotoluminescencije opadne na polovinu svoje početne vrednosti naziva se poluvreme  $t_{1/2}$  i iznosi  $30$  min za film sa Slike 2. Za to vreme, uzimajući u obzir dobijenu vrednost za  $R$ , apsorbanca se promeni za približno  $0.4$  %, što ukazuje na postojanje netrivialnog mehanizma gašenja fotoluminescencije.

U slučaju prisustva  $0.4$  % ne isto a (koje su odgovorne za gašenje  $50$  % FL), srednje rastojanje između molekula ne isto a  $d_i$  iznosi oko  $5.5$  nm. Ova vrednost je dobijena iz gustine TPD koja je  $1.2$  gcm<sup>-3</sup> (za monoklini ni kristal, sa dva molekula u jedinici celiji) [20] uz pretpostavku da molekuli formiraju jednostavnu kubi nu rešetku. Forsterov rezonantni transfer energije (FRET) sa TPD molekula na molekul ne isto e može da se odbaci zbog nepostojanja preklapanja između spektra emisije TPD molekula i spektra apsorpcije molekula ne isto a [21-24].

Drugo objašnjenje za mehanizam gašenja FL je da ekscitoni difunduju kroz film i ako na svom putu nai u

na ne isto u, dolazi do gašenja luminescencije [25-28]. Dužina difuzije ekscitona  $l_D$  za amorfni TPD film je oko  $5$  nm [29], što je približno rastojanju  $d_i$  između molekula ne isto a. Dakle, pri ovoj koncentraciji ne isto a uslov za gašenje luminescencije, naime  $d_i < l_D$ , je približno zadovoljen [30].

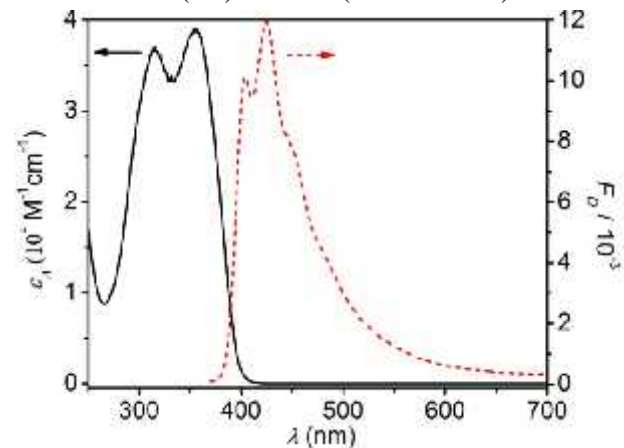
Forsterov transfer energije između dva TPD molekula odigrava se verovatno om ve om od  $50$  % kada je rastojanje između u njih manje od  $1.56$  nm. Forsterov sopstveni radijus  $R_0 = 1.56$  nm za TPD izra unat je na osnovu formule [31] (u angstromima):

$$R_0 = 0.211 (\kappa^2 n^4 Q_D J)^{1/6},$$

gde je  $\kappa^2 = 2/3$  geometrijski faktor za slučajnu orijentaciju tranzicionih dipolnih momenata donora i akceptora,  $Q_D = 0.39$  kvantna efikasnost FL donora (TPD) [32] i  $n = 2$  indeks prelamanja [33] za amorfni TPD film. Integral preklapanja  $J$  dobijen je iz formule

$$J = \int_0^\infty A(\lambda) F_D(\lambda) d\lambda,$$

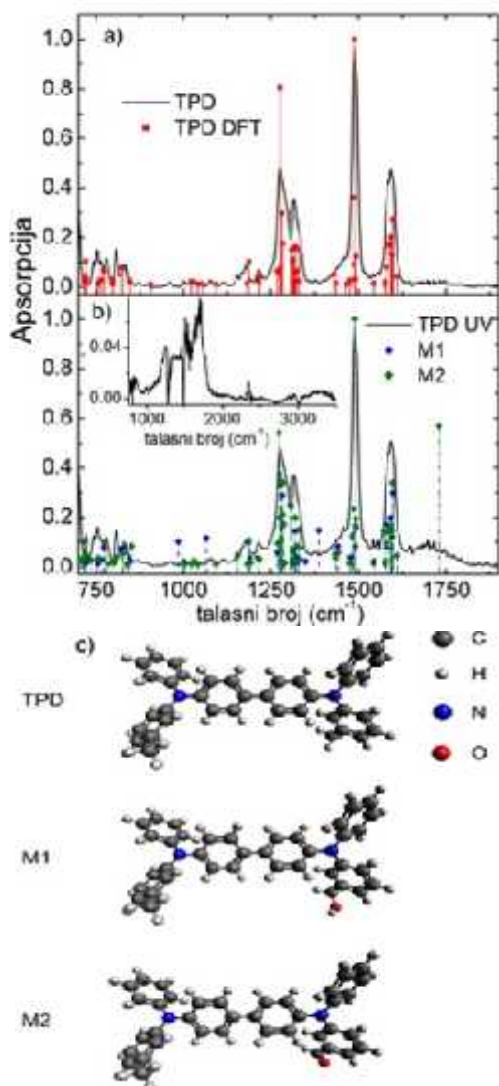
gde je  $A(\lambda)$  molarni dekadni ekstinkcioni koeficijent akceptora i  $F_D(\lambda)$  fotoluminescencija donora  $i$ ji je integral normalizovan na jedinicu. Za naš TPD uzorak  $J = 1.01 \times 10^{13} (\text{nm})^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  (videti Sliku 3).



Slika 3 – Molarni dekadni ekstinkcioni koeficijent  $A$  (leva y-skala) i fotoluminescencija  $F_D$   $i$ ji je integral normalizovan na jedinicu (desna y-skala) tankog TPD filma

Ekscitacije su lokalizovane i kreću se u skokovima sa jednog na drugi TPD molekul preko jednog od dva moguća procesa: jedan je FRET, a drugi je Deksterov transfer elektrona [34]. Deksterov mehanizam zahteva prostorno preklapanje talasnih funkcija dva TPD molekula i tipično se odigrava na malim rastojanjima (manjim od  $1$  nm). Frekvencija (stopa) Deksterovog transfera je tipično mnogo manja nego za FRET, budući da se odnosi na ekscitone sa zabranjenim dipolnim prelazima, kao u slučaju triplet-triplet transfera energije [21, 26]; u slučaju TPD filmova, luminescencija nastaje od singletnih ekscitona, i stoga bi njihov transport trebalo da se odvija po FRET mehanizmu.

Na osnovu prethodnog, mehanizam gašenja FL kod TPD filmova je slede i: najpre kiseonik difunduje u amorfni film, gde hemijski reaguje sa TPD molekulom pobu enim pomo u UV svetlosti i formira ne isto u (koja se ponaša kao centar za gašenje luminescencije). Ekscitoni, nastali pobu ivanjem TPD molekula, difunduju tako što u skokovima prelaze sa jednog na drugi TPD molekul slu ajnim hodom putem FRET-a. Ako u toku svog vremena života, eksciton nai e na molekul ne isto e, dolazi do Deksterovog transfera energije i gašenja FL.



Slika 4 – a) Infracrveni spektri neosvetljenog film, eksperimentalni (crna puna linija) i teorijski (crvene linije i kvadratni simboli). b) IR spektri osvetljenog filma (crna puna linija) i teorijski spektri dva oksidovana TPD molekula M1 i M2, plavi i zeleni simboli i linije, respektivno. U umetki je data razlika izme u izmerenih spektara osvetljenog i neosvetljenog filma. c) Molekularna struktura TPD molekula i produkata oksidacije M1 i M2

Na slici 4a i b su prikazani IR spektri osvetljenog i neosvetljenog TPD filma, respektivno. U slu aju eksponiranog filma može se uo iti nova traka na  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Ova frekvencija je tipi na za vibraciju C=O veze [35]. Oduzimanje spektra neosvetljenog filma od osvetljenog ukazalo je na postojanje dodatnih razlika koje nisu uo ljive golim okom (umetak Slike 4b). Navede razlike se javljaju u regionima od  $1200$  do  $1800\text{ cm}^{-1}$  i oko  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Nova traka oko  $3300\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama -OH grupe [35].

Radi identifikovanja mogu ih produkta foto-oksidacije TPD fimova eksperimentalni infracrveni spektri su upore eni sa teorijskim vibracionim spektrima za ist TPD i dva “modifikovana” molekula koja sadrže kiseonik (slika 4) dobijenim pomo u teorije funkcionala gustine. Na Slici 4a vidi se da se DFT rezultati dobijeni za ist TPD molekul odli no slažu sa eksperimentalnim rezultatima.

Ostala dva molekula (dati na Slici 4c) izabrana su zbog prethodnih rezultata masene spektroskopije, koji su pokazali postojanje dve nove mase u spektru TPD filmova osvetljenih UV svetloš u [17]. Nove mase su ve e od molekulske mase TPD molekula za  $14\text{ gmol}^{-1}$  i  $16\text{ gmol}^{-1}$ . One odgovaraju masama molekula koji se dobiju tako što TPD molekul otpusti dva vodonika, a zatim za sebe veže dvostrukom vezom jedan kiseonik, jednostrukom vezom veže -OH grupu (u oba slu aja kiseonik se vezuje za C atom molekula). Shodno tome su u teorijsko razmatranje uzeti molekuli M1 i M2 (slika 4c) koji odgovaraju navednim slu ajevima i kod kojih se -OH grupa i dvostruko vezani kiseonik vezuju za C atom iz metil grupe. Teorijski vibracioni spektri molekula M1 i M2 pokazuju postojanje vibracija u regionu u kojima su indetifikovane promene u spektru osvetljenog uzorka (slika 4b), u oblasti od  $1200$  do  $1800\text{ cm}^{-1}$  tj.

#### 4. ZAKLJU AK

Tanki filmovi TPD su osvetljavani UV svetloš u u vazduhu. Uo en je eksponencijalni pad inteziteta fotoluminescencije u zavisnosti od vremena osvetljavanja, dok apsorbanca opada linearno. Procenjeno je da prisustvo  $0.4\%$  oksidovanih vrsta, koje se stvaraju pod uticajem UV zra enja u vazduhu, dovodi do gašenja  $50\%$  luminescencije. Ovo ukazuje na postojanje netrivialnog mehanizma gašenja luminescencije: ekscitoni difunduju kroz amorfni TPD film putem Forsterovog rezonatnog transfera energije, i ako u toku difuzije nai u na molekul ne isto e, dolazi do gašenja luminescencije. Dakle dovoljan je samo mali broj ne isto a da bi došlo do efikasnog gašenja luminescencije u amorfnim TPD filmovima.

Za o ekivanje je pretpostaviti da prisustvo ne isto a može da uti e i na transport naelektrisanja, što je

nepoželjno budu i da se TPD koristi kao transportni sloj u OLED uređajima.

Rezultati teorijske studije vibracionih spektara TPD molekula i dva pretpostavljena oblika oksidovanih vrsta su pokazali dobro slaganje sa eksperimentalnim spektrima dobijenim za isti osvetljen TPD film i predloženi su mogući produkti foto-oksidacije.

#### LITERATURA

- [1] Neugebauer H, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 61, p. 35-42, 2000.
- [2] Kawano K, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, p. 3520-3530, 2006.
- [3] Pacios R, Adv. Funct. Mater. 16, p. 2117-2126, 2006.
- [4] Cook S, J. Mater. Chem., 22, p. 4282-4289, 2012.
- [5] Schmidbauer S, J. Org. Chem., 9, p. 2088-2096, 2013.
- [6] Burrows P. E, Appl. Phys. Lett., 65, p. 2922-2924, 1994.
- [7] Chwang A. B, Appl. Phys. Lett., 83, p. 413-415, 2003.
- [8] Park J.-S, Semicond. Sci. Technol. 26, p. 034001, 2011.
- [9] So F, Adv. Mater, 22, p. 3762-3777, 2010.
- [10] Siefert R, Appl. Phys. Lett., 97, p. 013308, 2010.
- [11] Maliakal A, Chem. Mater, 16, p. 4980-4986, 2004.
- [12] Djurišić A. B, Proc. SPIE, 4800, p. 200-207, 2003.
- [13] Shukla V. K, Synth. Metals, 156, p. 387-391, 2006.
- [14] Zyung T, Appl. Phys. Lett., 67, p. 3420-3422, 1995.
- [15] Hintz H, Chem. Mater, 23, p. 145-154, 2011.
- [16] Lüer L, Org. Electron., 5, p. 83-89, 2004.
- [17] Tomovi A. Ž, Thin Solid Films, 562, p. 99-103, 2014.
- [18] Mattoussi H, J. App. Phys., 86, p. 2642, 1999.
- [19] Valiev M, Comput. Phys. Commun, 181, p. 1477, 2010.
- [20] Zhang Z, Acta Cryst., C60, p. o452-o454, 2004.
- [21] Pope M, Electronic processes in organic crystals and polymers, drugo izdanje, Oxford University Press, New York, 1999.
- [22] Förster Th, Discuss. Faraday Soc, 27, p. 7-17, 1959.
- [23] Virgili T, Adv. Mater. 12, p. 58-62, 2000.
- [24] Suljovrujić E, J. Chem. Phys, 121, p. 3745-3750, 2004.
- [25] Northrop D. C, Proc. R. Soc. Lond. A 234, p. 136-149, 1956.
- [26] Madigan C, Phys. Rev. Lett, 96, p. 046404, 2006.
- [27] Ahn T.-S, Chem. Phys. Lett., 446, p. 43-48, 2007.
- [28] Menke S. M, Energy Environ. Sci., 7, p. 499-512, 2014.
- [29] Kafafi Z. H, Pure Appl. Chem., 71, p. 2085-2094, 1999.
- [30] Choukri H, Appl. Phys. Lett, 89, p. 183513, 2006.
- [31] Lakowicz J. R, Principles of fluorescence spectroscopy, treće izdanje, Springer Science+Business Media, New York, 2006.
- [32] Tsuboi T, Thin Solid Films, 518, p. 835-838, 2009.
- [33] Holzer W, Synth. Met, 113, p. 281, 2000.
- [34] Dexter D. L, J. Chem. Phys, 21, p. 836-850, 1953.
- [35] Socrates G, Infrared and Raman characteristic group frequencies, treće izdanje, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.

## SUMMARY

### MECHANISM OF PHOTOLUMINESCENCE QUENCHING IN THIN FILMS OF N,N -BIS(3-METHYLPHENYL)-N,N -BIS(PHENYL)BENZIDINE IRRADIATED BY UV LIGHT IN AIR

*The mechanism of photoluminescence (PL) quenching of thin amorphous N,N-bis(3-methylphenyl)-N,N-bis(phenyl)benzidine (TPD) films exposed to UV light in air is studied. TPD is small organic molecule widely used in production of organic light emitting devices (OLEDs). Photoluminescence of TPD films decays exponentially with time of irradiation, i.e. with the increase of concentration of impurities (photo-oxidized TPD molecules) generated by UV irradiation in air. Intensity of PL decreases to half of its original value when the concentration of impurities reaches 0.4%. Average distance between impurities (acceptors) is almost an order of magnitude larger than average distance between host TPD molecules (donors). Direct long range Förster energy transfer is ruled out as the mechanism of PL quenching, as the overlap between donor and acceptor is lacking, and exciton self-diffusion in TPD films is postulated for the mechanism. The presence of oxidation products is confirmed by infrared (IR) spectroscopy. Vibrational spectra of TPD molecule and few other possible products of photo-oxidation of TPD molecule, obtained by density functional theory, are compared to experimental IR spectra.*

**Key words:** photoluminescence, thin organic films, TPD molecule, UV irradiation