

ОРГАНИК ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТ ТӨХӨӨРӨМЖИД ЯВАГДАХ ДЕГРАДАЦИЙН ПРОЦЕССЫН АТОМЫН ХҮЧНИЙ МИКРОСКОПЫН СУДАЛГАА

П.Бадамгарав, Б.Сүндэрьяа, А.Сугармаа, Э.Мөнх-Эрдэнэ, Ч.Ганзориг*

Монгол улсын их сургууль, Хэрэглээний шинжлэх ухаан, инженерчлэлийн сургууль, Хими, биологийн инженерчлэлийн тэнхим, Нано шинжлэх ухаан, нанотехнологийн төв

Received on 2020.11.18; revised on 2020.12.19; accepted on 2020.12.25

Холбоо баригч зохиогч: *ganzorig.ch@seas.num.edu.mn

Хураангуй

Органик электролюминесцент (EL) төхөөрөмжийн судалгаа болон үйлдвэрлэх технологийн явцад тулгарч буй томоохон асуудлуудын нэг болох ажиллах хугацаа, тогтворжилтыг бууруулдаг гол хүчин зүйл нь деградацийн процесс, түүний үүсэх механизмыг судлах явдал байдаг. Деградацийг бууруулах, дагалдах процессуудыг зогсоох зэрэг судалгааны ажлууд хийгдсээр байгаа хэдий ч одоогоор энэ асуудлыг бүрэн шийдвэрлэж чадаагүй байна.

Иймд энэхүү судалгааны ажлаар индий-цагаан тугалгын оксид (ITO), *N,N'*-дифенил-*N,N'*-бис(3-метилфенил)-[1,1'-дифенил]-4,4'-диамин (TPD), хөнгөн цагааны трис(8-гидроксихиолин) (Alq_3) болон металл Al электрод ашиглан донор/акцептор бүхий давхар үелсэн нимгэн үеийг вакуумд ууршуулан суулгах аргаар ITO(150 нм)/TPD(50 нм)/ Alq_3 (50 нм)/Al(~100 нм) гэсэн бүтэцтэй органик EL төхөөрөмж гарган авсан. Уг төхөөрөмжийн металл электрод болон органик нимгэн үеийн гадаргууд явагдах деградацийн процессыг орчны чийгшил (~80%) болон температур (өрөөний, 80°C, 120°C)-аас хамааруулан хэмжсэн. Атомын хүчний микроскоп (AFM)-ийн аргыг ашиглан органик нимгэн үед үүсэх морфологийн өөрчлөлт, кристаллжих процессын судалгааг хийж гүйцэтгэсэн.

Судалгаанд ашиглагдсан органик EL төхөөрөмжийг тогтмол хүчдэлээр ачаалж үйлчлэхэд металл Al электродын гадаргууд бөмбөлөг хэлбэртэй бүтэц (өөрөөр хэлбэл, катодын салалтын процесс) ажиглагдсан бөгөөд мөн давхар үелсэн органик нимгэн үеийн гадаргууд болон гүнд люминесценц үзүүлдэггүй толбо буюу хар нүх (dark spot) үүсэх деградацийн процессын судалгааг AFM аргаар хийж гүйцэтгэсэн болно.

Түлхүүр үг: Органик электролюминесцент төхөөрөмж, деградац, хар нүх, атомын хүчний микроскоп, морфологи, донор ба акцептор материал, тогтворжилт

1. Удиртгал

Сүүлийн жилүүдэд органик электролюминесцент (EL) төхөөрөмж буюу органик гэрэл цацруулагч диод (OLED)-ын судалгааны болон аж үйлдвэрлэлийн салбарт томоохон ололт амжилтыг дагуулж байна (Tanaka *et al.*, 2020). 1963 онд Мартин Поп (Martin Pope) болон түүний хамтрагчид 0.01-50 мм зузаантай антрацен кристаллаас анхны органик электролюминесценц үзэгдлийг ажигласан (Pope *et al.*, 1963). 1987 онд Чинг Ван Танг (Ching Wan Tang) болон Стивен Ван Слайк (Steven Van Slyke) нар *N,N'*-дифенил-*N,N'*-бис(3-метилфенил)-(1,1'-дифенил)-4,4'-диамин (TPD) болон хөнгөн цагааны трис(8-гидроксихиолин) (Alq_3)-ийн давхар үеийг вакуум ууршуулан суулгаж бага хүчдэл (<10 В)-д

1000 кд/м² орчим гэрлийн цацаргалтын эрчим (luminance) бүхий ногоон EL төхөөрөмж гарган авсан нь органик электроникийн хөгжлийн эхлэл болсон түүхтэй (Tang *et al.*, 1987).

Органик EL төхөөрөмж нь өнгөний нягтаршил сайтай, үйлдвэрлэхэд хялбар бөгөөд үнэ өртөг багатай зэрэг олон давуу талуудтай (Vaeth, 2003). Эдгээр давуу талуудыг ашиглан органик EL технологи аль хэдийнээ хэрэглээнд нэвтэрсэн бөгөөд гар утас, зурагт, компьютер, дижиталь төхөөрөмжүүдийн дэлгэцэд өргөнөөр ашиглагдаж байна. Өнөөгийн зах зээлийн эрэлт хэрэгцээ, борлуулалтын түвшинд хүрэхэд нөлөөлсөн гол хүчин зүйлсийн нэг нь EL төхөөрөмжид ашиглагддаг органик хагас-дамжуулагч нэгдлүүдийн оптик, цахилгаан, физик хими,

гадаргуугийн бүтцийн болон морфологийн шинж чанарыг гүнзгийрүүлэн судалж сайжруулсан явдал юм.

Органик EL төхөөрөмжийн практик хэрэглээний болон үйлдвэрлэлийн явцад тулгарч байдаг томоохон асуудлуудын нэг болох ажиллах хугацаа (life time), тогтворжилтыг сайжруулахад гадаад, дотоод нөлөөллөөс үүсэлтэй деградацийн процесс болон явагдах химийн урвалууд ихээхэн саад болдог. Дотоод болон гадаад хүчин зүйлсээс шалтгаалж EL төхөөрөмжид үүсэх деградацийн процесс болон эвдрэл нь электродуудын ажлын функцын барьер болон донор/акцептор нэгдлүүд хоорондын потенциал энергийн ялгаа, органик давхаргын тогтворгүй байдал, нимгэн үе бүхий төхөөрөмж гарган авах явцад үүсэх дефект зэргээс ихээхэн хамаардаг (Liew *et al.*, 2004) (Tyagi *et al.*, 2016).

Мөн ажиллах явцад халалт (жоуль дулаан, Joule heat) үүссэнээс болж термохимийн болон кинетик урвалууд явагдах бөгөөд энэ нь деградац бий болох гол шалтгаан болдог. Жоуль дулаан нь органик хагас-дамжуулагч бүхий электроник төхөөрөмжөөр цахилгаан гүйдэл дамжих үед материалын эсэргүүцэл, цэнэгийн хөдлөх чадвар, нимгэн үе болон электрод хоорондын заагийн энергийн барьер зэргээс үүсэх нэгж дулаан юм (McGraw-Hill, 1996).

Деградацийн процесс нь дараах үндсэн таван хэлбэрээр төхөөрөмжид өөрчлөлт оруулдаг. Үүнд хугацаа өнгөрөх тусам хүрээгээ тэлдэг флуоресценц шинж чанараа алдсан хэсэг буюу хар нүх (dark spot), катастрофик (catastrophic failure), богино хугацааны экспоненциал уналт (exponential short-term decay), урт хугацааны экспоненциал уналт (exponential long-term decay), анхны люминесценцийн өсөлт (initial luminescence increase) багтана (Scholz *et al.*, 2015). Деградацийн дотоод шалтгаан нь ихэвчлэн электроны өдөөлт, цэнэг дамжих ба зөөгдөх, материалын шинж чанар, бодисын цэвэршилтийн зэргээс хамаардаг бол өндөр эрчимт гэрэл, агаарт агуулагдах ус болон хүчилтөрөгчийн молекулын диффуз, температурын өсөлт, EL төхөөрөмжийн оптоэлектроникийн параметрийн өсөлт нь гадаад шалтгаан болдог.

Мөн төхөөрөмжийн металл электродыг ууршуулан суулгах явцад кинетик энерги өндөртэй металлын атомууд органик нимгэн үеийн гүнд нэвтэрч металл-органик завсарын нэгдэл болон

металлын кластер бүхий дамжуулалтын суваг үүсгэснээр цахилгаан гүйдэл дамжих үед богино холболт үүсдэг. Энэ нь деградацийн процесс явагдах нэг нөхцөл болдог (Turak, 2013).

Атомын хүчний микроскоп (AFM)-ийн арга ашиглан органик EL төхөөрөмжид үүсэх деградацийн үзэгдлийг судалж электрод болон органик нимгэн үе хоорондын заагт, гүнд явагдах цэнэг дамжих молекуляр процесс, үүсэх термохимийн урвалын механизмыг танин мэдсэнээр ажиллах хугацааг уртасгах, тогтворжилтыг сайжруулах бүрэн боломжтой.

Иймд энэ судалгааны ажлаар органик EL төхөөрөмжийн металл электрод болон органик нимгэн үед явагдах деградацийн процессыг судлах зорилго тавьсан болно. Энэхүү судалгааны ажлын арга зүйг ашиглан органик EL төдийгүй органик нарны зайн үүсгүүр болон органик транзисторт үүсэх деградацийн процессын судалгаанд хэрэглэх боломж бүрдэж байна.

2. Туршилтын хэсэг

TPD, Alq₃ зэрэг электрон донор болон акцептор шинж чанартай органик нэгдлүүдийг ашигласан бөгөөд төхөөрөмжийн электродоор хөнгөнцагаан (Al) металлыг ашигласан. Туршилтад ашигласан нэгдлүүдийн физик, химийн шинж чанарыг хүснэгт 1-т үзүүлэв.

ITO (160 нм, ~15 Ω/□) бүхий 1 мм зузаантай шилийг 1.5 см × 3.0 см харьцаатай зүсэж бэлтгээд экстрин, изопропанол, ацетон, нэрмэл усаар дараалуулан тус тус 30 мин хэт дуу авиан цэвэрлэгч (sonication bath) ашиглан цэвэрлэсэн

Хүснэгт 1. Туршилтад ашигласан нэгдлүүдийн физик химийн шинж чанар

Нэршил	Хураангуй томъёо	*T _m (°C)	*T _g (°C)	HOMO (эВ)	LUMO (эВ)	*E _g (эВ)
TPD	C ₃₈ H ₃₂ N ₂	175	65	5.5	2.3	3.2
Alq ₃	C ₂₇ H ₁₈ AlN ₃ O ₃	415	170	5.6	2.9	2.7
Al	Al	660	-	-	-	-

*T_m - хайлах температур; T_g – шилний гадаргуу дахь шилжилтын температур, E_g -хориотой бүсийн зузааныг илэрхийлсэн энергийн утга

Цэвэрлэж бэлтгэсэн ITO электродын гадаргууд физик вакуум ууршуулагч төхөөрөмж (VPC-410, ULVAC KIKO, Inc., JAPAN) ашиглан өрөөний температурт ~2-3 Å/сек хурдтай, ~3-5×10⁻⁴ Па даралтын дор TPD (50 нм) болон Alq₃ (50 нм)

ашиглан давхар үелсэн органик нимгэн үеийг бэлтгэсэн. Органик нимгэн үеийг ууршуулан суулгахдаа ууршуулах хурдыг тогтмол байлгах нь гадаргууг нэгэн төрлийн жигд, гадаргуугийн тэгш бус байдал буюу дундаж өндөр (roughness, R_z) хамгийн бага байлгахад нөлөөлнө (Mandai *et al.*, 1997).

Төхөөрөмжийн бэлтгэхдээ органик давхар үелсэн нимгэн үеийг суулгасантай адил аргаар $\sim 3 \times 10^{-4}$ Па даралтад $\sim 2-3$ Å/сек суултын хурдтайгаар TPD болон Alq_3 -ыг тус бүр 50 нм зузаантай ууршуулсан. Дараа нь Al электродыг $\sim 8-10$ Å/сек хурдтайгаар 5 нм өргөнтэй маск ашиглан ууршуулсан болно.

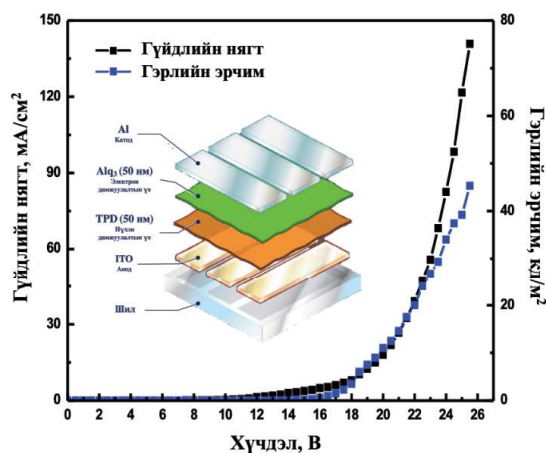
Цахилгааны шинж чанарыг судлахын тулд гүйдэл-хүчдэлийн болон гэрлийн эрчим-хүчдэлийн хамаарлын муруйг буулгасан. Хэмжилтийг “KEITHLEY 2000 Multimeter”, Люминансметр, “Advantest R6145” бараж төхөөрөмжийг ашиглан хийж гүйцэтгэсэн болно. Гадаргуугийн бүтцийн өөрчлөлт болон морфологийн шинж чанарын судалгааг атомын хүчний микроскоп (AFM, SPA-300, SPI3700, Seiko, Japan) аргаар хэмжсэн. AFM аргаар 2D болон 3D топограф зургийг $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ квадрат талбай бүхий гадаргууд буулгасан болно.

3. Үр дүн ба хэлэлцүүлэг

ITO/TPD(50 нм)/ Alq_3 (50 нм)/Al(100 нм) бүтэцтэй EL төхөөрөмж гарган авч гүйдэл-хүчдэлийн болон гэрлийн эрчим-хүчдэлийн хамаарлын муруйг байгуулсан. Бэлтгэсэн EL төхөөрөмжийн асах хүчдэл нь ~ 13 В байсанг Зураг 1-г үзүүлэв. Ижил төрлийн ITO/TPD(50 нм)/ Alq_3 (50 нм)/Al(100 нм) бүтэцтэй органик EL төхөөрөмж бүхий диодын асах хүчдэл нь ~ 12 В байсан (Turak, 2013) (Mu *et al.*, 2007). Органик нимгэн үе буюу электрон донор-акцептор материал бүхий флуоресценц өгдөг идэвхтэй бүсүүдийн хооронд болон органик нимгэн үе-электродуудын хооронд нэмэлтээр нимгэн үе болон өөрөө эрэмбэлэгдсэн молекуляр моно-үе суулгаснаар асах хүчдэлийг бууруулах бүрэн боломжтой (Ganzorig *et al.*, 2001).

Орчны чийгшил болон температураас хамаарч давхар үелсэн нимгэн үеийн гадаргууд үүсэх өөрчлөлтийг ажиглахын тулд гадны хүчин зүйлээр нөлөөлөөгүй цэвэр дээжийн гадаргууд $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ харьцаатай талбайд гадаргуугийн гурван хэмжээст (3D) AFM топографийг буул-

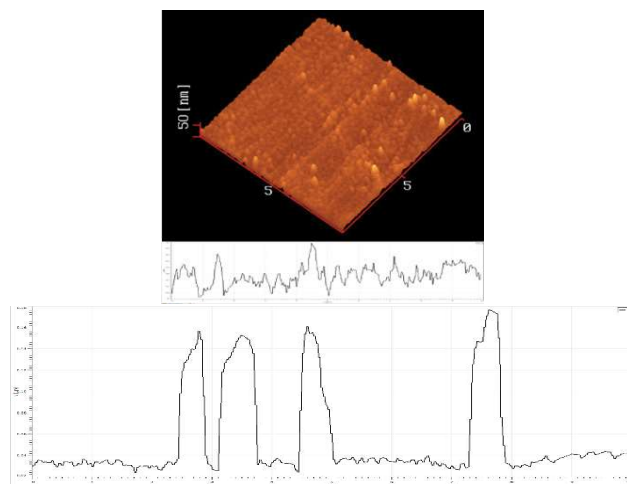
гасан (Зураг 2а). Мөн 3D AFM топограф зургаас хөндлөн огтлолын зураглалыг байгуулсан. Үүнээс харахад цэвэр дээжийн гадаргуугийн R_z нь ~ 4 нм байсанг тодорхойлов.



Зураг 1. Гүйдлийн нягт-хүчдэлийн болон гэрлийн эрчим-хүчдэлийн хамаарлын муруй

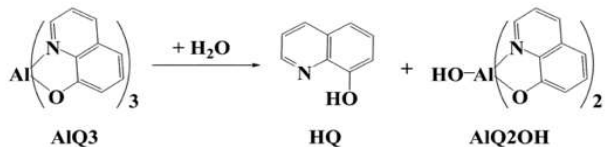
EL төхөөрөмжид ашиглагдах органик нимгэн үеийг өрөөний температурт 24 цагийн турш $\sim 80\%$ чийгшилтэй орчинд хадгалсны дараах морфологийн өөрчлөлтийг AFM аргаар $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ талбайд гадаргуугийн 3D AFM топографийг буулгасан (Зураг 2б).

Зургаас харахад талбайн зарим хэсэгт 200 нм орчим өндөртэй бөөгнөрөл үүссэн байна. Нийт талбайн ургын дагуу татсан хөндлөн огтлолын зураглалаас (Зураг 2в) харахад ойролцоогоор 0.5 μm өргөнтэй эгц дээш чиглэсэн цэгэн бөөгнөрөл үүссэн байна.



Зураг 2. Давхар үелсэн органик нимгэн үеийн 3D AFM топограф: (а) Бэлтгэсэн цэвэр дээж (1 цагийн дараа), (б) 80% чийгтэй орчинд 24 цагийн турш хадгалсан дээж, (в) Хөндлөн огтлолын зураглал [(б) дээжийн

Үүнээс харахад чийгтэй орчинд органик нимгэн үеийн дээд хэсэг буюу электрон акцептор материал болох Alq_3 -ын гадаргуугийн молекул агаарт агуулагдах хүчилтөрөгч болон усны молекулуудтай харилцан үйлчилж Зураг 3-т үзүүлсний дагуу гидролизын урвалд орсноор гадаргууд морфологийн өөрчлөлт гарсан байж болох юм (Knox *et al.*, 2006).



Зураг 3. Alq_3 -ийн гидролизын урвалын бүдүүвч

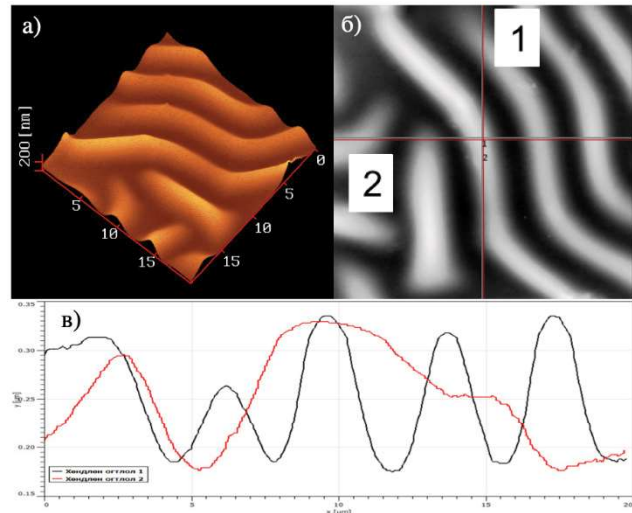
Органик EL төхөөрөмжийн давхар үелсэн органик нимгэн үеийг 80°C -т 30 минутын турш халаасан дээжийн гадаргууг AFM багажаар $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ харьцаатай талбайд буулгасан 3D топограф (Зураг 4а)-аас харахад судал хэлбэртэй бүтцүүд үүсгэсэн нь ажиглагдсан. Хоёр хэмжээст (2D) топограф зургаас буулгасан хөндлөн огтлолын утгаас харахад $\sim 150\text{ нм}$ өндөртэй, дундаж хэсгийн хөндлөн огтлолын өргөн нь $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$, судлуудын оройн хэсэг хоорондын зай $\sim 4.5\text{ }\mu\text{m}$, ёроол хэсэг хоорондын зай $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ тус тус байсан (Зураг 4б-в).

80°C -т 30 минутын турш халаасан дээжийн AFM топограф (Зураг 4)-ийг цэвэр дээжийн 3D AFM топограф (Зураг 2а)-тай харьцуулахад гадаргуугийн морфологийн өөрчлөлт органик нимгэн үе хооронд явагдаж бүтэц нь жигд, “давалгаа” хэлбэртэй үргэлжилсэн судлуудад шилжсэн. Харин хоёр хэмжээст топограф (Зураг 4в)-аас харахад тус судал хэлбэртэй бүтэц нь гадаргууг дээд талын оройн хэсэг, доод талын ёроолын хэсэг болгож хуваасан (Han *et al.*, 1996)в. Хэмжилтээс харахад гадаргуугийн дундаж өндөр буюу R_z нь ойролцоогоор 4 дахин ихэссэн болох нь ажиглагдсан.

80°C температурт ITO бүхий шилний гадаргууд органик хагас-дамжуулагч материалын морфологийн өөрчлөлт нь тухайн материалын хайлах болон шилний гадаргууд фаз шилжих температур (glass transition temperature, T_g)-аас шууд хамааралтай өөрчлөгддөг. Alq_3 -ын T_g нь 170°C учраас бүтцийн өөрчлөлтийн процесс явагдах боломжгүй гэж үзэж байна.

TPD-ийн T_g (67°C) температураас харьцангуй өндөр температур (80°C) -т халаасан тул ITO болон Alq_3 -ийн завсар дахь TPD-ийн 50 нм зузаантай нимгэн үед аморфоос талст руу

шилжих фазын хувирал явагдсан болно. TPD нимгэн үеийн кристалжих процессын үр дүнд морфологийн өөрчлөлт хүчтэй явагдсанаар аморф бүтэц бүрэн эвдэрч гадаргуугийн топограф зураг нь “давалгаа” хэлбэртэй үргэлжилсэн судлуудад шилжсэн (Mandai *et al.*, 1997).

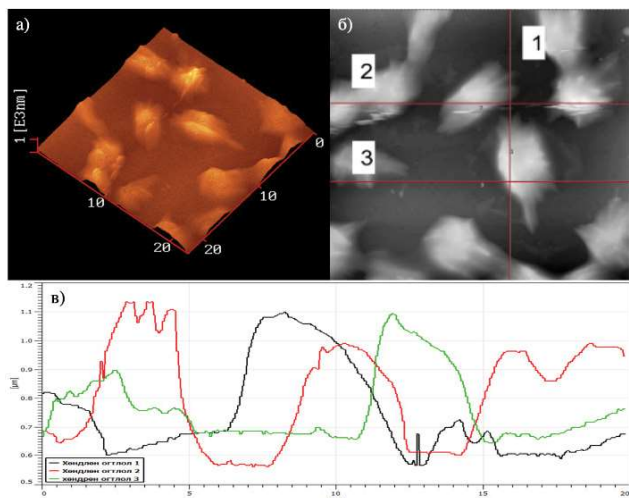


Зураг 4. 80°C -т 30 минутын турш халаасны дараах TPD/ Alq_3 нимгэн үеийн AFM зураг: (а) 3D, (б) 2D, (в) Хөндлөн огтлолын зураглал

TPD-ийн T_g шилжилтийн утгаас хамааран кристалжих процесс явагдаж гадаргуугийн бүтцийн эвдрэл үүссэний улмаас Alq_3 -ийн нимгэн үеийн гадаргууд суналт ба шахалт (tensional and compressional stresses)-ийн эластик биш морфологийн өөрчлөлт буюу суулт үүссэн гэж үзэж байна. Мөн Alq_3 нь TPD-ээс харьцангуй нягт ихтэй учир морфологийн судал хэлбэрийн бүтэц үүсгэдэг (Lee *et al.*, 2007). Ли Ми До болон түүний судалгааны багийнхан T_g утгаас эхлэн TPD нимгэн үед морфологийн өөрчлөлт явагдаж эхэлдэг болохыг сканинг проб микроскоп (Scanning Probe Microscopy, SPM)-ийн аргаар дэлгэрэнгүй судалсан байна (Do *et al.*, 1997).

Органик EL төхөөрөмжид ашиглагдах давхар үелсэн органик TPD/ Alq_3 нимгэн үеийг 120°C -т 30 минутын турш халаасан дээжийн гадаргуугийн гурван хэмжээст топографийг (Зураг 5а) $22\text{ }\mu\text{m} \times 22\text{ }\mu\text{m}$ харьцаатай талбайд AFM аргаар хэмжсэн. Гурван хэмжээст зургаас харахад “уул толгод” хэлбэртэй, өмнөх 80°C температурт үүссэн гадаргуутай (Зураг 4) харьцуулахад гадаргуугийн бүтэц нь жигд бус барзгар бөөгнөрлийг үүсгэсэн. Гадаргуугийн үүссэн бөөгнөрлүүдийн өндөр нь $\sim 1142.7\text{ нм}$ байсан. 2D гадаргуугийн топограф (Зураг 5б)-аас буулгасан хөндлөн огтлолын зураглалаас (Зураг 5в) харахад үүссэн бөөгнөрлүүд

нь дундажаар 600-1000 нм өндөртэй, $\sim 4\text{-}7\text{ }\mu\text{m}$ өргөнтэй байна.



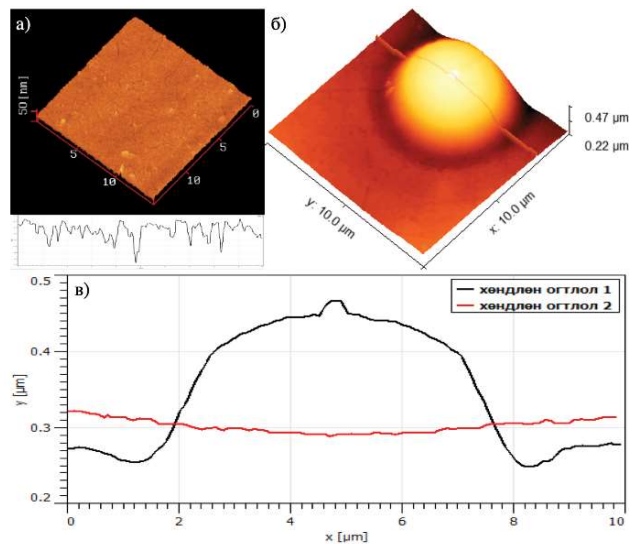
Зураг 5. 120°C-г 30 минутын турш халаасны дараах TPD/Alq₃ бүхий нимгэн үеийн AFM зураг: (a) 3D, (б) 2D, (в) Хөндлөн огтлолын зураглал

Бэлтгэсэн цэвэр дээжийн 3D топограф (Зураг 3a)-тай харьцуулахад гадаргуугийн барзгар байдал нь $\sim 12\text{-}20$ дахин ихэссэн. Харин 80°C-г явагдсан гадаргуугийн өөрчлөлтөөс өндөр нь 3-5 дахин нэмэгдсэн байна. Энэ гадаргуугийн бөөгнөрөл бүхий огцом өөрчлөлт нь хоёр үндсэн шалтгаантай байдаг. Нэгдүгээрт TPD-ийн бүрэн кристалжилт явагдаж бөөгнөрөл бий болсон хэсэгт талстын ургалт үүссэнээр тайлбарлагдана. Хоёдугаарт TPD-ийн кристалжилтын улмаас TPD-Alq₃ холимог үе интер-диффузийн процесс явагдаж Alq₃-ийн аморф нимгэн үе хэсэгчлэн кристалжих процесс явагддагийг XRD анализийн дүнгээр баталсан байдаг (Han *et al.*, 1996).

EL төхөөрөмжийн гадаргууд тогтмол хүчдэлээс хамааруулан явагдах морфологийн өөрчлөлтийн дүнг харьцуулан судлахын тулд морфологийн өөрчлөлт явагдаагүй цэвэр дээжийн гурван хэмжээст AFM топограф зургийг буулгасан. Мөн нимгэн үеийн гадаргууд буулгасан хөндлөн огтлолын зургийг гаргасан (Зураг 6a).

Бэлтгэсэн EL төхөөрөмжийг 30 минутын турш 20 В тогтмол хүчдэл өгч ажиллуулан $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ талбайд AFM аргаар 3D топограф (Зураг 6б) буулган ажиглалт хийсэн болно. Бөмбөлгийн төв хэсгийг дайруулан татсан хөндлөн огтлолоос (Зураг 6в) харахад Al катодын гадаргууд ойролцоогоор 3 μm радиустай, ~ 250 нм өндөртэй, оройн хэсэгт ~ 400 нм диаметртэй ~ 17 нм өндөртэй жижиг оройтой бөмбөлөг бүтэц ажиглагдсан. Металл электродыг ууршуулан суулгах үед үүссэн катодын гадаргуугийн

дефектээр усны молекул шингээгдсэний улмаас органик үе болон электродууд (Al, ITO)-ийн гадаргууд электрохимийн урвал явагдаж устөрөгч, хүчилтөрөгчийн хий үүссэнээс, мөн усны уураас шалтгаалан катодын гадаргуугийн хэсэг органик үеэс хууларч салснаар бөмбөлөг хэлбэртэй бүтэц үүссэн гэж үзэв.



Зураг 6. Бэлтгэсэн EL төхөөрөмжийн AFM 3D-зураг: (a) Цэвэр Al электродын гадаргуу, (б) 30 минутын турш 20 В тогтмол хүчдэлд ачаалсны дараах Al электродын гадаргуу, (в) Хөндлөн огтлолын зураглал

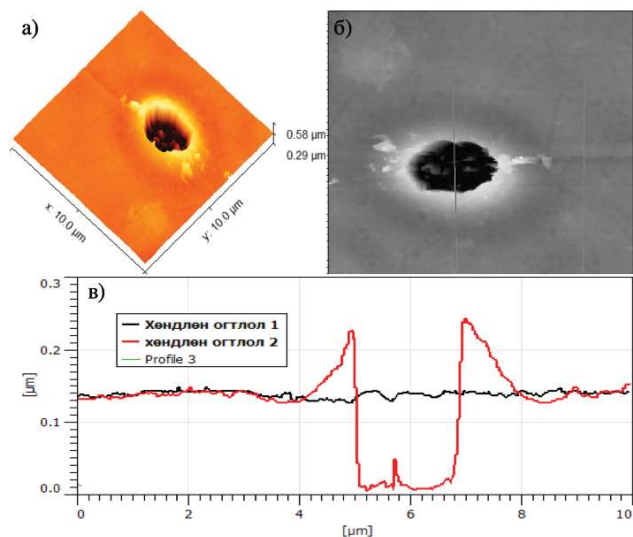
Урвалын ямар бүтээгдэхүүн ямар механизмаар үүсэж байгаа талаар судалгааны ажлыг цаашид нано- болон микро-хэмжээст гадаргуугийн анализын аргууд ашиглан судлах болно.

Al катодын гадаргууг “peel-off” аргаар тусгай зориулалтын адгез ихтэй материал ашиглан хуулж авсаны дараа органик нимгэн үе дээр $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ харьцаатай талбайд AFM аргаар 3D топограф зургийг буулган харахад төхөөрөмжийн органик нимгэн үед деградацийн процесс явагдаж “хар нүх” үүссэнийг харуулав (Зураг 7a). Органик нимгэн үеийн хоёр хэмжээст AFM топограф (Зураг 7б)-т хар нүхний төвийг дайруулан татсан хөндлөн огтлолын зургийг (Зураг 7в) харахад $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ хүрээтэй, дунджаар $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ диаметртэй, ~ 200 нм өндөртэй хар нүх үүссэн байна.

Деградацийн процесс явагдаагүй бусад хэсгийн дундаж өндрөөс нүхний ёроол хэсэг нь дунджаар 100 нм-ээр нам байгаа нь давхар үелсэн органик нимгэн үеийн бүх давхаргад деградацийн процесс явагдсан байж болохыг харуулж байна. Мөн нүхний ёроолын гадаргуу нь субстрат болох ITO гадаргуу гэдгийг AFM анализын үр дүн баталж байна. Нүхний гадна талаар органик үеийн зузаан нэмэгдэж 600-700 нм өргөнтэй “хүрээ” үүссэн

байна. Үүссэн нүхний хүрээ нь жигд тойрог биш хэлбэртэй байна.

Alq₃-ийн эсэргүүцэл нь 10 кΩ, TPD-ийн эсэргүүцэл 51 кΩ учраас тогтмол цахилгаан хүчдэлээр үйлчлэн гүйдэл дамжуулахад их хэмжээний “жоуль дулаан” ялгарснаар органик нимгэн үе дотор эсвэл заагийн орчим хэсэг исэлдэх урвалд орж хар нүх үүссэн. Мөн нимгэн үеүд хоорондоо халалтаас хамааран диффузлэгдэх, нэгэн төрлийн биш гүйдэл дамжигдахаас гадна богино холболт үүсэх нөхцөл бүрдэнэ.

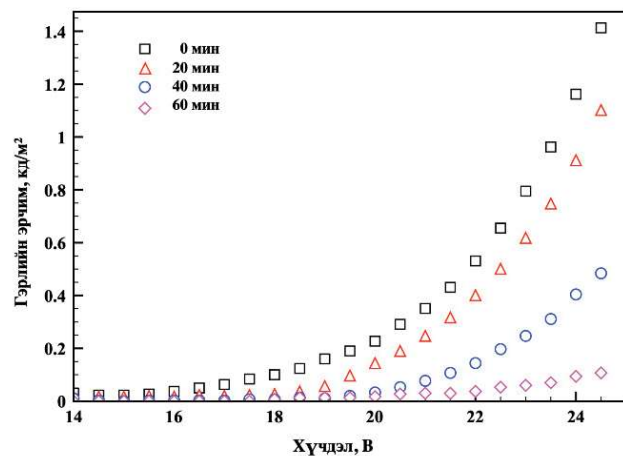


Зураг 7. 20 В тогтмол хүчдэлд 30 минутын турш ачаалсны дараа Al электродыг хуулж авсны дараах органик нимгэн үеийн гадаргуугийн AFM зураг: (а) 3D, (б) 2D, (в) Хөндлөн огтлолын зураглал

Эдгээр шалтгаанаас болж деградацийн процесс явагдах юм (Tyagi *et al.*, 2016). Цахилгаан эсэргүүцэл багатай хагас-дамжуулагч материал ашигласнаар деградацийн процессыг бууруулах нэг арга байх боломжтой.

EL төхөөрөмжийг гарган авсны дараа (3 мин дотор), 20 В хүчдэлд 20, 40, 60 мин ачаалуулж, гэрлийн эрчим- хүчдэлийн хамаарлын муруйг байгуулсан (Зураг 8).

Хэмжилтийн дүнгээс харахад хугацаа өнгөрөх тусам гэрлийн эрчим буурч байсан бөгөөд төхөөрөмжийн гадаргууд үүссэн өөрчлөлтөөс үүдэн органик EL төхөөрөмж гэрэл цацаргах чадвараа алдаж байгааг тодорхойлсон.



Зураг 8. 20 В хүчдэлд 20, 40, 60 мин ажиллуулсан органик EL төхөөрөмжийн гэрлийн эрчим-хүчдэлийн хамаарлын муруй

4. Дүгнэлт

Орчны чийглэгээс хамааруулан судлах зорилгоор TPD/Alq₃ бүхий давхар үелсэн органик нимгэн үеийг бэлтгэж, дараа нь 24 цагийн турш өрөөний температурт ~80% чийгшилтэй орчинд туршилтын дээжийг хадгалсан болно. ~80% чийгшилтэй орчинд органик нимгэн үеийн гадаргуу дээр AFM хэмжилт хийхэд эгц босоо цэгэн бөөгнөрөл үүссэнийг тогтоож, органик нимгэн үеийн гадаргуу нь агаар дахь хүчилтөрөгч болон усны молекултой урвалд орсноор гадаргууд морфологийн өөрчлөлт явагдсаныг баталж байна.

Температураас хамаарах хамаарлыг судлахын тулд TPD/Alq₃ бүхий давхар үелсэн органик нимгэн үеийг бэлтгэж, өрөөний, 80°C, 120°C-т тус бүр 30 минут халаасны дараа гадаргууд үүсэх өөрчлөлтийг анхны дээжтэй харьцуулан AFM хэмжилтийн үр дүнг судалсан. Ижил хугацаанд ялгаатай температурт халаасан органик нимгэн үеийн гадаргууг харьцуулахад 80°C-т халаасан дээж нь жигд судалт бүтцийг үзүүлсэн бол 120°C дахь дээж нь нано- болон микро-хэмжээст кристалжиж “уул толгод” мэт бөөгнөрлүүд үүсгэсэн. TPD нимгэн үеийн шилэн шилжилтийн температур нам учраас TPD аморфоос кристалд шилжих фазын хувиралд орж гадаргуугийн бүтэц болон морфологийн өөрчлөлт үүссэн болно.

Цахилгаан орны нөлөөллийг судлах зорилгоор органик EL төхөөрөмжид 20 В тогтмол хүчдэлээр үйлчилсний дараа металл (Al) электродын гадаргууд бөмбөлөг үүссэн байсан. Мөн металл электродын гадаргууг “peel-off” хийх аргаар хуулсны дараа давхар үелсэн органик нимгэн үеийн гадаргууд люминесценц өгдөггүй хар нүх үүссэн болохыг

AFM хэмжилтээр нарийвчлан тогтоосон. Мөн гадаргуугийн өөрчлөлтийн улмаас төхөөрөмжийн гэрлийн эрчим буурч байгааг тодорхойлсон. Органик нимгэн үе хоорондын электроны хөдлөх чадвар болон диэлектрик орчин өөр тул цахилгаан гүйдэл дамжуулах үед “жоуль дулаан” үүсч гадаргууд халалт үүснэ. Энэ нь люминесценц өгдөггүй нэгдлүүд болох термохимийн болон электрохимийн урвалууд хамт явагдаж синглет төлвийн цацаргалттай өрсөлдөхүйц дублет төлөв буюу дулаан ялгаруулдаг урвалууд (үүнийг унтраах процесс буюу “quenching” гэж нэрлэдэг) явагдсантай холбоотой гэж үзэж байна.

Талархал

Энэхүү судалгааны ажлыг гүйцэтгэхэд тусалцаа үзүүлсэн МУИС, ХШУИС-ийн дэргэдэх Наношинжлэх ухаан, нанотехнологийн төвийн хамт олон болон хэмжилт анализ хийхэд ашиглагдсан туршилтын багаж, тоног төхөөрөмжийн тохируулга хийж ажиллагаанд оруулахад тусалсан МУИС-ийн Проф. Д.Бат-Отгон, ШМТДС-ийн инженер багш Д.Цогтбаяр нарт талархал илэрхийлье. Мөн атомын хүчний микроскоп багаж, түүний ажиллах зарчим, арга аргачлалын талаар үнэтэй зөвлөгөө өгч, хамтран ажиллаж байсан МУИС-ийн багш Др. Х.Тэгшжаргал, Улсын хоёрдугаар төв эмнэлгийн эмч Э.Анхбаяр нарт талархал илэрхийлье.

Зохиогчийн оролцоо

П.Бадамгарав туршилт, хэмжилтийг төлөвлөж, хариуцан гүйцэтгэсэн. Б.Сүндэрьяа, А.Сугармаа нар температур болон орчны чийгшлээс хамаарсан гадаргуун өөрчлөлтийг тодорхойлоход оролцсон. Э.Мөнх-Эрдэнэ физик ууршуулан суулгах төхөөрөмжийг ажиллагаанд оруулж OLED гарган авахад оролцсон. Ч.Ганзориг энэхүү судалгааны ажлын удирдагчаар ажилласан.

Санхүүжилт

Энэхүү судалгааны ажил нь Монгол-Тайваний хамтарсан төсөл (No. MOST-MECS2018001), МУИС, ХШУИС-ийн дэргэдэх Нано шинжлэх ухаан, нанотехнологийн төв, “Ай Ти Ти Өү” ХХК-ийн санхүүжилт, дэмжлэгтэйгээр хэрэгжсэн болно.

Ашиг сонирхлын зөрчилгүйн баталгаа

Бүх зохиогчид ашиг сонирхлын зөрчилгүй

болохыг баталж байна.

Ном зүй

- Do, L. M. *et al.* (1997) ‘Organic electroluminescent devices fabricated with a co-deposited hole transport layer’, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 294–95(December 2014), pp. 35–38. doi: 10.1080/10587259708042790.
- Han, E. M. *et al.* (1996) ‘Crystallization of organic thin films for electroluminescent devices’, *Thin Solid Films*, 273(1–2), pp. 202–208. doi: 10.1016/0040-6090(95)06782-5.
- Knox, J. E. *et al.* (2006) ‘Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(12), pp. 1371–1377. doi: 10.1039/b514898g.
- Lee, Y. J. *et al.* (2007) ‘Study of thermal degradation of organic light emitting device structures by X-ray scattering’, *Thin Solid Films*, 515(14 SPEC. ISS.), pp. 5674–5677. doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.018.
- Liew, Y. F., Zhu, F. and Chua, S. J. (2004) ‘Effect of organic layer combination on dark spot formation in organic light emitting devices’, *Chemical Physics Letters*, 394(4–6), pp. 275–279. doi: 10.1016/j.cplett.2004.07.023.
- Mandai, M. *et al.* (1997) ‘AFM observation for the change of surface morphology of TPD thin films due to thermal annealing’, *Synthetic Metals*, 91(1–3), pp. 123–124. doi: 10.1016/s0379-6779(98)80070-2.
- McGraw-Hill (1996) *Dictionary of Physics*. Edited by S. P. Parker.
- Mu, H. *et al.* (2007) ‘A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode’, *Journal of Luminescence*, 126(1), pp. 225–229. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.07.005.
- Pope, M., Kallmann, H. P. and Magnante, P. (1963) ‘Electroluminescence in organic crystals [16]’, *The Journal of Chemical Physics*, 38(8), pp. 2042–2043. doi: 10.1063/1.1733929.
- Scholz, S. *et al.* (2015) ‘Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices’, *Chemical Reviews*, 115(16), pp. 8449–8503. doi: 10.1021/cr400704v.
- Tanaka, M. *et al.* (2020) ‘Understanding degradation of organic light-emitting diodes from magnetic field effects’, *Communications Materials*.

- Springer US, 1(1), pp. 1–9. doi: 10.1038/s43246-020-0019-0.
- Tang, C. W. and Vanslyke, S. A. (1987) ‘Organic electroluminescent diodes’, *Applied Physics Letters*, 51(12), pp. 913–915. doi: 10.1063/1.98799.
- Turak, A. (2013) ‘Interfacial degradation in organic optoelectronics’, *RSC Advances*, 3(18), pp. 6188–6225. doi: 10.1039/c2ra22770c.
- Tyagi, P. *et al.* (2016) ‘Degradation of organic light emitting diode: Heat related issues and solutions’, *Synthetic Metals*. Elsevier B.V., 216, pp. 40–50. doi: 10.1016/j.synthmet.2015.10.016.
- Vaeth, K. M. (2003) ‘OLED-Display Technology’, *INFORMATION DISPLAY*, 19, pp. 12-17.
- Ganzorig, C. *et al.* (2007) in “Chemically Modified Oxide Electrodes”, “*Modified Electrodes*” edited by A. J. Bard and M. Stratmann, Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 10, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 261-334.