

## ساخت و بهینه‌سازی کاتد شفاف به منظور استفاده در دیودهای نور گسیل آلی شفاف

ابراهیم مهرپرور<sup>۱</sup>

عزالدین مهاجرانی<sup>۲</sup>

محمد رضا فتح‌اللهی<sup>۳</sup>

حسین مهرزاد<sup>۴</sup>

علی جندقیان<sup>۵</sup>

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۱۹

تاریخ تصویب: ۹۵/۶/۳

### چکیده

دیودهای نور گسیل آلی (OLED) از جمله منابع نوری جدیدی هستند که در ساخت آن‌ها مواد آلی به کار می‌رود و در مقایسه با دیودهای نوری معدنی ویژگی‌های قابل توجهی نسبت به دیودهای غیر معدنی دارند. یکی

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد فوتونیک، دانشگاه شهید بهشتی

<sup>۲</sup> استاد فوتونیک، دانشگاه شهید بهشتی؛ E-Mohajerani@sbu.ac.ir

<sup>۳</sup> پژوهشیار پسادکتری، دانشگاه شهید بهشتی

<sup>۴</sup> دانشجوی دکتری، دانشگاه شهید بهشتی

<sup>۵</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد فوتونیک، دانشگاه شهید بهشتی

از ویژگی‌های منحصر به فرد دیودهای نورگسیل آلی قابلیت ساخت نمایشگرهای شفاف بر پایه آن‌هاست که در موقع خاموش بودن می‌توانند تا ۷۰٪ شفاف باشند. در این نوع صفحه نمایش‌ها، تمام مؤلفه‌های دیود، مانند زیرلایه، آند، لایه‌های پلیمری - آلی و کاتد شفاف بوده و نور از هر دو قسمت دیود خارج می‌شود. دیودهای نورگسیل آلی شفاف به خاطر داشتن کاربردهایی مانند نمایشگر شفاف، استفاده در شیشه‌های جلوی خودرو و پنجره‌های هوشمند بیشترین توجه را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. در این تحقیق هدف، ساخت یک کاتد شفاف متشکل از فلزات کلسیم (Ca) و نقره (Ag) با ضخامت‌های ثابت ۲۰nm و ۱۰nm و لایه پوشش دی‌الکتریک ZnS با ضخامت‌های مختلف ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰ نانومتر، به منظور استفاده در دیودهای نورگسیل آلی شفاف (TOLED) می‌باشد. ضخامت بهینه ZnS با استفاده از تجربه مقدار ۲۵nm به دست می‌آید. شفافیت اپتیکی ۸۵٫۵٪ و بازتاب پایین ۱۰٫۵۰٪ در ناحیه مرئی و مقاومت سطح الکتریکی پایین ۸٫۶ Ohms/Square در ساختار  $Ca(20nm)/Ag(10nm)/ZnS(25nm)$  حاصل می‌گردد، که جهت استفاده در دیودهای نورگسیل آلی شفاف مناسب است.

## واژه‌های کلیدی: دیود نورگسیل آلی شفاف، کاتد Ca/Ag، لایه

پوشش ZnS

### ۱- مقدمه

در دهه اخیر دیودهای نورگسیل آلی<sup>۱</sup> به‌طور گسترده‌ای به منظور استفاده به عنوان صفحات نمایشگر و لامپ‌های فوق کم مصرف مورد توجه قرار گرفته‌اند. نمایشگرهای OLED با قابلیت‌های ویژه‌ای همچون عدم نیاز به نور پیش زمینه، قابلیت بالای ایجاد رنگ، کاهش عمده در مصرف جریان الکتریکی و هزینه تولید پایین توانسته‌اند جایگزین نمایشگرهای کریستال مایع و دیودهای معدنی شوند [۱]. OLEDها متشکل از لایه‌های آلی هستند که بین آند شفاف و کاتد بازتابنده قرار دارند. از آنجا که لایه‌های آلی و آند از

<sup>۱</sup> OLED

نظر اپتیکی در ناحیه مرئی شفاف هستند، به منظور دستیابی به دیودهای نورگسیل آلی شفاف باید کاتد بازتابنده با یک کاتد شفاف جابجا شود. از کاربردهای OLED شفاف می توان به استفاده آن ها در پنجره ماشین، پنجره ساختمان، و صفحه نمایش که از دو طرف قابل رؤیت باشند اشاره نمود [۲-۳]. اولین گزارش از ساخت کاتد فلزی نیمه شفاف تمام تبخیری LiF/Al/Ag با شفافیت و کارآیی بالا توسط Hung و همکارانش صورت گرفت [4]. در سال های بعد چندین کاتد فلزی نیمه شفاف  $\text{Ba/Ag}$ ،  $\text{Ca/Ag}$ ،  $\text{Sm/Au}$ ،  $\text{Yb/Ag}$ ،  $\text{Sr/Ag}$  ساخته شد [۵-۱۱]. دو لایه ای  $\text{Ca/Ag}$  به دلیل شفافیت بالا و مقاومت سطحی پایین آن می تواند یک کاتد کارآمد برای OLED های شفاف باشد، لایه  $\text{Ca}$  که تابع کار پایین دارد باعث تزریق آسان الکترون ها می شود، در حالی که لایه پوشش  $\text{Ag}$  رسانایی الکتریکی کاتد را بهبود می بخشد [۶]. در این مقاله هدف ما ساخت یک الکترو د شفاف با استفاده از کاتد نقره با ضخامت  $10\text{ nm}$  است که جذب و بازتاب بسیار بالا و عبور پایین دارد. به منظور کم کردن جذب از فلز  $\text{Ca}$  استفاده می کنیم که مشخصات رشد لایه  $\text{Ag}$  را تحت تأثیر قرار می دهد و باعث تشکیل فیلم یکنواخت و پیوسته  $\text{Ag}$  می شود و همچنین به منظور کم کردن بازتاب، از لایه دی الکتریک با ضریب شکست بالا مانند  $\text{ZnS}(n=2.38)$  استفاده می کنیم که روی نقره لایه نشانی می شود.

## ۲- مواد لازم و روش انجام آزمایش

در این مقاله از  $\text{Ca}$  و  $\text{Ag}$  و  $\text{ZnS}$ <sup>۱</sup> برای ساخت کاتد شفاف استفاده شده است. تمامی مواد ذکر شده از شرکت آلد ریچ خریداری شده اند. در این آزمایش ابتدا زیر لایه های شیشه ای به ترتیب با آب صابون، آب مقطر، استون، دی کلرومتان، دی کلرواتان و متانول در دستگاه آلترا سونیک شستشو داده شدند [۶]. در مرحله اول روی زیر لایه شیشه ای تک لایه  $\text{Ag}(10\text{ nm})$  و در مرحله دوم دو لایه ای  $\text{Ca}(20\text{ nm})/\text{Ag}(10\text{ nm})$  و در مرحله سوم سه لایه ای  $\text{Ca}(20\text{ nm})/\text{Ag}(10\text{ nm})/\text{ZnS}(X=20,25,30,40\text{ nm})$  را لایه نشانی کردیم. تمامی مواد به روش لایه نشانی تبخیری و در فشار خلاء  $5 \times 10^{-6}\text{ mbar}$  لایه نشانی شدند.

<sup>1</sup> Zinc sulfide

همچنین ضخامت لایه‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج کریستالی شرکت سیگما اینسترومنت<sup>۱</sup> نصب شده روی دستگاه لایه‌نشانی به‌طور همزمان و پروفایل‌متر دک تک ۸۰۰۰<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد. سنجش طیف عبور، بازتاب و جذب با استفاده از دستگاه UV/Visible/IR، با فرودعمودی نور بر سطح نمونه صورت گرفت. مقاومت سطحی نیز توسط مقاومت‌سنج چهارنقطه‌ای<sup>۳</sup> اندازه گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱، عبور ITO<sup>۴</sup> و Ag(10nm) و Ca(20nm)/Ag(10nm) را نشان می‌دهد که در ناحیه مرئی عبور فلز نقره با ضخامت 10nm با لایه نشانی کلسیم با ضخامت 20nm قبل از نقره با ضخامت 10nm از ۳۰ درصد به ۶۲ درصد افزایش پیدا کرده است. همچنین در جدول شماره ۱ مقاومت سطحی فلز از  $453k\Omega m^{-2}$  به  $8.6\Omega m^{-2}$  کاهش یافته است. در یک دیود شفاف باید هر دو لایه آند و کاتد شفاف باشند. معمولاً از ITO به عنوان آند استفاده می‌شود که شفافیت و رسانایی و پایداری بسیار بالایی دارد. از طرف دیگر کاتدهم باید شفافیت و رسانایی و پایداری بسیار بالا را داشته باشد، بنابراین ما شفافیت کاتد را با آند ITO مقایسه می‌کنیم. شفافیت ITO در حدود ۹۰ درصد است که در حدود ۳۲ درصد بیشتر از شفافیت کاتد می‌باشد، بنابراین بیشتر نور از طرف آند خارج می‌شود؛ عبور کمتر کاتد نسبت به آند به دلیل بازتاب داخلی بالای کاتد است. برای کم کردن بازتاب داخلی در فصل مشترک کاتد و هوا از لایه پوشش با ضریب شکست بالا مانند ZnS ( $n=2.38$ ) استفاده می‌کنیم که نقش تطابق‌دهنده ضریب شکست را ایفا می‌کند [۱۳]. به منظور یافتن ضخامت بهینه از روش‌های نظری و تجربی استفاده کردیم. ضخامت بهینه با استفاده از روش نظری 27nm و روش تجربی 25nm به دست آمد که منحنی نظری آن در شکل ۲ آورده شده است. شکل ۳ و ۴ به ترتیب عبور و بازتاب با ضخامت‌های مختلف ZnS را نشان می‌دهد که در ضخامت بهینه 25nm، عبور از ۶۲٪ به ۸۵٫۵٪ در ناحیه مرئی افزایش پیدا می‌کند و بازتاب از ۲۱٪ به ۱۰٫۵٪ کاهش می‌یابد. این‌جا در طیف‌سنجی عبوری و

<sup>1</sup> Sigma Instrument

<sup>2</sup> DekTak 8000 profilometer

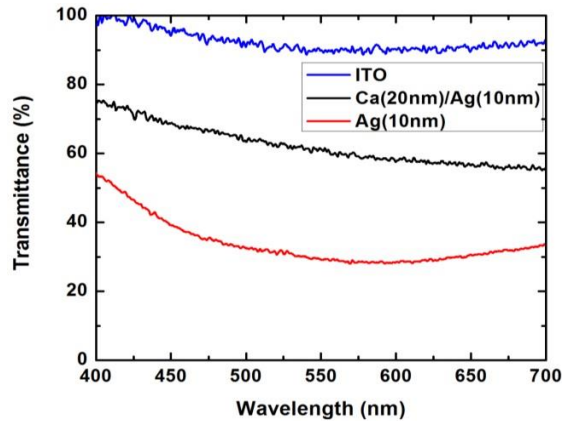
<sup>3</sup> Four point probe

<sup>4</sup> Indium tin oxide

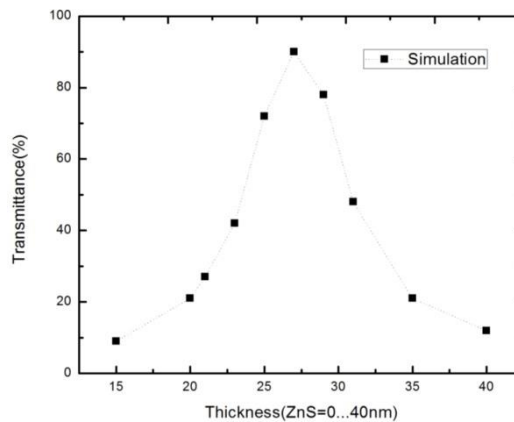
بازتابی مرجع‌ها و فیبرهای نوری و در کل چیدمان اندازه‌گیری تغییر کرده است. رفرنس در بازتاب آینه تخت اپتیکی و در عبور لام شیشه‌ای می‌باشد که خواص عبور و بازتاب دو مرجع یکی نمی‌باشد. شکل ۵ تصویر قطعات ساخته شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱: مقاومت سطحی فلز Ag(10nm) و Ca(20nm)/Ag(10nm)

Metal	Sheet Resistance
Ag(10nm)	453k $\Omega m^{-2}$ (نارسانا)
Ca(20nm)/Ag(10nm)	8.6 $\pm$ 4 $\Omega m^{-2}$

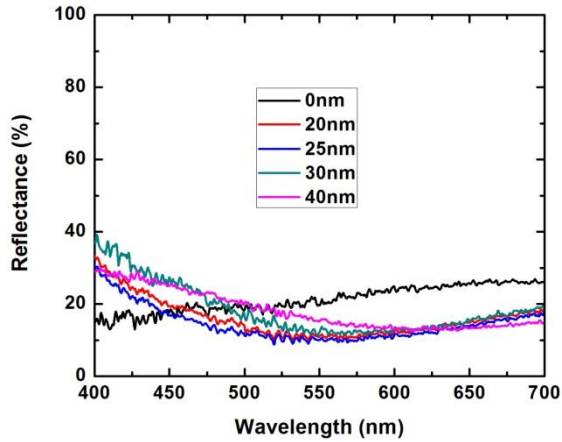


شکل ۱. نمودار عبور ITO و Ag(10nm) و Ca(20nm)/Ag(10nm)

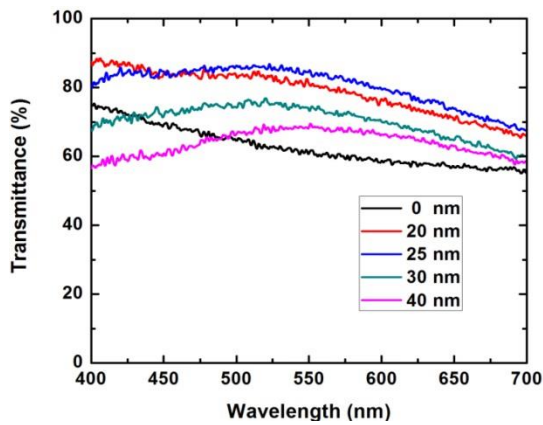


شکل ۲. منحنی نظری عبور Ca(20nm)/Ag(10nm)/ZnS(X=15...40nm)

با ضخامت‌های مختلف ZnS=0...40nm



شکل ۳. نمودار بازتاب  $\text{Ca}(20\text{nm})/\text{Ag}(10\text{nm})/\text{ZnS}(x\text{ nm})$  با ضخامت‌های مختلف  $\text{ZnS}$ ، از ۴۰ nm-.



شکل ۴. نمودار عبور  $\text{Ca}(20\text{nm})/\text{Ag}(10\text{nm})/\text{ZnS}(x\text{ nm})$  با ضخامت‌های مختلف  $\text{ZnS}$ ، از ۴۰ nm-.



شکل ۵. تصویر قطعات ساخته شده الف)  $\text{Ca}(20\text{nm})/\text{Ag}(10\text{nm})/\text{ZnS}(25\text{nm})$  ب)  $\text{Ca}(20\text{nm})/\text{Ag}(10\text{nm})$  ج)  $\text{Ag}(10\text{nm})$

الف)  $\text{Ca}(20\text{nm})/\text{Ag}(10\text{nm})/\text{ZnS}(25\text{nm})$  ب)  $\text{Ca}(20\text{nm})/\text{Ag}(10\text{nm})$  ج)  $\text{Ag}(10\text{nm})$

### ۱-۳. علت شفافیت و رسانایی بالا با استفاده از دو لایه و سه لایه Ca(20nm)/Ag(10nm) و ZnS ۲۵nm) و Ca(۲۰nm)/ Ag (۱۰nm)

#### الف) عمق نفوذ (عمق پوسته):

معمولاً بخش قابل توجهی از نور در سطح هندسی لایه فلزی بازتاب نمی‌شود بلکه در فاصله کوتاهی درون آن که عمق پوسته می‌نامند، نور منتشر می‌شود و در ضخامت بیشتر از عمق پوسته بیشتر نور بازتابیده می‌شود [۱۲]. عمق پوسته به شدت به طول موج وابسته است و چون ماده تابنده در طول موج 535nm بیشترین تابش را دارد این طول موج را انتخاب می‌کنیم. به عنوان مثال برای نقره در طول موج ۵۳۵nm و  $n_{Ag} = .14 + i3.08$ ، عمق پوسته چنین است:

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_i} = \frac{535nm}{4 * 3.14 * 3.08} = 13/83nm$$

بنابراین ضخامتی که برای فلز نقره انتخاب کردیم برابر است با 10nm که کمتر از عمق پوسته می‌باشد ( $10nm < 13/83nm$ ) و برای کلسیم در طول موج ۵۳۵nm و  $n_{ca} = .61 + i2$ ، عمق پوسته برابر است با:

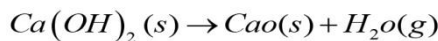
$$\delta = \frac{535nm}{4 * 3.14 * 2} = 21/30nm$$

از این رو ضخامتی که برای فلز کلسیم انتخاب کردیم برابر است با 20nm که کمتر از عمق پوسته می‌باشد ( $20nm < 21/30nm$ ). بدین ترتیب در انتخاب ضخامت فلز دو نکته را لحاظ کردیم: الف) از لحاظ اپتیکی ضخامت فلز را کمتر از عمق پوسته انتخاب کردیم که شفاف باشد. ب) از لحاظ الکتریکی ضخامت فلز را تا جای ممکن نزدیک به عمق پوسته گرفتیم که جریان بیشتری تزریق کند و همچنین پایداری بیشتری داشته باشد.

#### ب) تشکیل فیلم یکنواخت و پیوسته نقره (Ag) توسط لایه کلسیم (Ca)

یک لایه تبخیری نازک Ag(10nm) بر روی شیشه مقاومت سطح بسیار بالایی دارد زیرا لایه نازک نقره با ضخامت 10nm به صورت جزیره جزیره (غیر یکنواخت) در سطح شیشه لایه‌نشانی می‌شود. در عوض با لایه نشانی کلسیم قبل از نقره، کلسیم مشخصات رشد فیلم

نقره را تحت تاثیر قرار می‌دهد و باعث یکنواخت‌تر (پیوسته‌تر) شدن نقره در ضخامت پایین 10nm می‌گردد. شکل ۶ تصاویر AFM از سطح فلز الف) Ag(10nm) و ب) Ca(20nm)/Ag(10nm) را نشان می‌دهد. میانگین پستی و زبری<sup>۱</sup> سطح فلز Ag(10nm) در حدود 7nm و میانگین پستی و زبری سطح Ca(20nm)/Ag(10nm) در حدود 1nm می‌باشد، و این به وضوح نشان می‌دهد که سطح فلز Ca(20nm)/Ag(10nm) یکنواخت‌تر و پیوسته‌تر شده است [۱۲]. بنابراین فیلم Ca نه تنها باعث شفافیت می‌شود بلکه لایه نقره را یکنواخت‌تر و رساناتر می‌سازد. از آنجا که کلسیم به شدت به هوا و رطوبت حساس است شفافیت بالای مشاهده شده می‌تواند متناسب به وجود  $Ca(OH)_2$  در فشار لایه‌نشانی  $3.6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  باشد [۶].

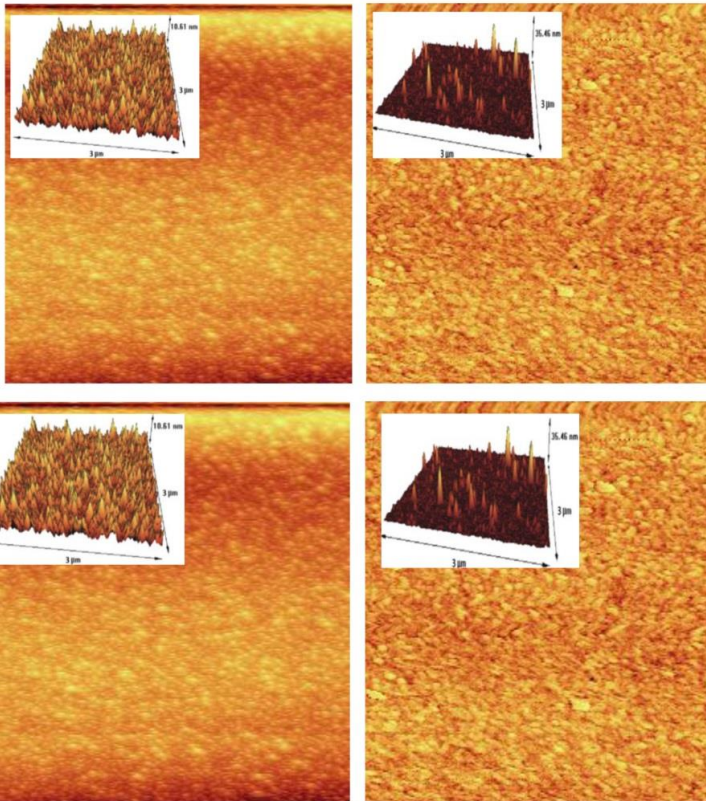


فیلم کلسیم صاف با تبخیر کردن کلسیم بر مبنای فشار  $10^{-10} \text{ Torr}$  تشکیل می‌شود که یک اتصال تزریق الکترون موثر با فصل مشترک آلی تشکیل می‌دهد و قطعه دارای ولتاژ روشن پایین. اما این مدل کاتد Ca/Ag برای توضیح شفافیت بالا مناسب نیست [۱۴]. از سوی دیگر برومز و همکارانش نشان دادند که لایه کلسیم در طول لایه‌نشانی در فشار پایه  $3.6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  کاملاً اکسید می‌شود و در نتیجه منجر به تخریب قطعه می‌شود [۱۵]. با فرض تشکیل ساختار CaO/Ag شفافیت بالای مشاهده شده می‌تواند توضیح داده شود اما بازده تزریق الکترون به دلیل اکسید شدن کامل Ca تخریب می‌شود که منجر به شکست قطعه می‌شود. بنابراین مدل CaO/Ag مستقل از این است که نتایج مشاهده شده را توضیح بدهیم. هر دو نمونه یعنی کاتد Ca/Ag صاف لایه‌نشانی شده در فشار خلا بالا، یا کاتد لایه‌نشانی شده در فشار خیلی پایین برای ارتباط شفافیت در قطعه‌های اپتوالکترونیکی مطلوب نیست. نتایج اندرسون و همکارانش نشان داد که فیلم کلسیم به طور جزئی اکسید شده در طول لایه‌نشانی در مبنای فشار  $10^{-6} \square 10^{-8} \text{ mbar}$  با نرخ لایه‌نشانی  $4A^0/S$  تشکیل می‌شود [۱۶]. کلسیم به طور جزئی اکسید شده شامل یک فلز و همچنین مولفه

<sup>۱</sup> Average roughness



اکسیدشده کلسیم است. تشکیل کلسیم به طور جزئی اکسیدشده ( $n_{cao} = 1.83$ ) به طور قابل توجهی شفافیت کل ساختار را بهبود می دهد. مولفه غیر اکسید شده، به تزریق الکترون درون ETL کمک می کند و مولفه اکسیدشده شفافیت را فراهم می کند و جذب سطحی از نقره رسانایی حامل های بار در فصل مشترک Ca/Ag به طور جزئی اکسیدشده را فراهم می کند، بنابراین این نوع کاتد به طور جزئی اکسیدشده همه نیازات کاتد برای Toled را فراهم می کند.



ب: Ca(20nm)/Ag(10nm)

شکل ۶. تصاویر AFM از الف: Ag(10nm)

### ج) علت کم شدن بازتاب بالای نشان ZnS

ضریب شکست بین نقره و هوا بسیار زیاد است، بنابراین اکثریت نور در فصل مشترک بین

نقره ( $n_{Ag} = .14 + i3.08$ ) و هوا ( $n_{air} = 1$ ) بازتاب می‌شود. با لایه‌نشانی ZnS ( $n=2.38$ ) بیشتر نور به بیرون منتقل می‌شود و درصد کمی بازتاب می‌کند؛ در واقع از ZnS در این جا به عنوان انطباق‌دهنده ضریب شکست استفاده می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

به منظور ساخت یک دیود نورگسیل آلی شفاف (TOLED)، نیاز به یک کاتد شفاف می‌باشد. با لایه‌نشانی کلسیم و ZnS به ترتیب بر زیر و بالای نقره، عبور قطعه به ۸۵ درصد در ۵۳۵ nm افزایش پیدا می‌کند که تقریباً نزدیک به عبور ITO است و برای استفاده در دیود شفاف مناسب است.

#### ۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های صورت گرفته توسط دانشگاه شهید بهشتی و همچنین ستاد حمایت از فناوری نانو کشور در انجام این تحقیق قدردانی می‌گردد. به علاوه از مهندس معصومیان، شجاعی، بابایی به جهت حمایت‌های فنی و بحث‌های مفید در زمینه تکمیل این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

#### ۶- مراجع

[۱] C.W. Tang, and S. Al VanSlyke; "Organic electroluminescent diodes"; *Applied Physics Letters* ۵۱, no. 12 (1987) 913-915.

[۲] G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, and S. R. Forrest; "A metal-free cathode for organic semiconductor devices"; *Applied Physics Letters* 72, no. 17 (1998) 2138-2140.

[۳] V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest; "Molecular organic light-emitting devices"; *Electroluminescence* 64 (2000) 255-306.

[۴] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil; "Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes"; *Applied Physics Letters* 78, no. 4 (2001) 544-546.

[۵] G. G. Qin, A. G. Xu, and S. K. Wu; "A top-emission organic light-emitting diode with a silicon anode and an Sm/Au cathode"; *Applied Physics Letters* 85 (2004) 5406.

- [۶] R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, and J. I. Han; "Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca–Ag double layer"; *Applied Physics Letters* **84**, no. 23 (2004) 4614-4616.
- [۷] S.-F. Hsu, C.-C. Lee, S.-W. Hwang, and C. H. Chen; "Highly efficient top-emitting white organic electroluminescent devices"; *Applied Physics Letters* **86**, no. 25 (2005) 253508.
- [۸] G. Z. Ran, W. Q. Zhao, L. Dai, and G. G. Qin; "Highly transparent cathodes comprised of rare earth and Au stacked layers for top-emission organic light emitting diodes"; *Journal of Applied Physics* **100**, no. 11 (2006): 3107.
- [۹] G. L. Ma, G. Z. Ran, and G. G. Qin; "Novel transparent Yb-based cathodes for top-emitting organic light emitting devices with high performance"; *Applied Surface Science* **252**, no. 10 (2006) 3580-3584.
- [۱۰] C. J. Lee, R. B. Pode, J. I. Han, and D. G. Moon; "Ca/Ag bilayer cathode for transparent white organic light-emitting devices"; *Applied Surface Science* **253**, no. 9 (2007) 4249-4253.
- [۱۱] S. Y. Kim, D. G. Moon, C. J. Lee, and J. I. Han; "Sr/Ag semitransparent cathodes for top emission organic light-emitting devices"; *Thin Solid Films* **517**, no. 6 (2009) 2035-2038.
- [۱۲] C. J. Lee, R. B. Pode, D. G. Moon, and J. I. Han; "Realization of an efficient top emission organic light-emitting device with novel electrodes"; *Thin Solid Films* **467**, no. 1 (2004) 201-208.
- [۱۳] C. Shufen, Z. Jie, Z. Zhao, and W. Xie; "Improved light outcoupling for top-emitting organic light-emitting devices"; *Applied Physics Letters* **89**, no. 4 (2006) 43505-43505.
- [۱۴] D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrichs, and V. Kempter; "CO<sub>2</sub> chemisorption at Ca and CaO surfaces: a study with MIES, UPS (HeI) and XPS"; *Surface Science* **417**, no. 2 (1998) 406-414.
- [۱۵] P. Broms, J. Birgersson, N. Johansson, M. Logdlund, W.R. Salaneck.; "Calcium electrodes in polymer LEDs"; *Synth. Met.* **74** (1995) 179-181.
- [۱۶] G. G. Andersson, M. P. de Jong, G. J. J. Winands, and M. J. A. de Voigt; "Failure of polymeric light emitting diodes by controlled exposure of the polymer-cathode interface to oxygen"; *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, no. 11 (2002) 1103.