Fabrication and optimization of transparent cathode for application in transparent OLEDs

E. Mehrparvar¹; E. Mohajerani²; M. R. Fathollahi³; H. Mehrzad⁴; A. Jandaghian⁵

> Received: 2015.11.10 Accepted: 2016.8.25

Abstract

Organic light-emitting diodes (OLED), which are fabricated based on organic materials, are a new class of lighting sources with many advantage in comparison to common light-emitting diodes. One of these promising depictions of OLEDs is their capability for fabrication of transparent displays in which the device possesses a transparency up to 70% during the off-state. In these types of displays, all the components such as substrate, the anode, the organic-polymer layers, and the cathode electrode are transparent and the emission can leave the device from the both sides. Recently, transparent OLEDs have attracted a lot of attention due to their exceptional applications such as transparent flat-panel displays, car front windows, and smart windows. The aim of the present research is to fabrication a transparent cathode composing of Ca, Ag by constant thickness of 20 nm and 10 nm and ZnS Dielectric coating layer with different thickness of 20,25,30,40 nm in order to use in the transparent organic light emitting diodes. The experimental ZnS thickness is obtained to be 25 nm. Optical transparency of 85.5% with low reflection of 10.50% in visible region and low surface electrical resistance of 8.6 ohm/square in Ca (20nm)/Ag (10nm)/ZnS (25nm) structure is obtained which is proper to use in transparent OLEDs.

Keywords: Transparent organic light emitting diode, Ca/Ag cathode, ZnS coating layer

¹ M. Sc. Photonic Student, Shahid Beheshti University

² Professor of Photonic, Shahid Beheshti University, E-Mohajerani@sbu.ac.ir

³ Research Postdoctoral, Shahid Beheshti University

⁴ Ph. D. Student, Shahid Beheshti University

⁵ M. Sc. Photonic Student, Shahid Beheshti University

ساخت و بهینهسازی کاتد شفّاف به منظور استفاده در دیودهای نورگسیل آلی شفّاف

تاريخ دريافت: ۹۴/۸/۱۹ تاريخ تصويب: ۹۵/۶/۳

> چکیده دیودهای نورگسیل آلی (OLED) از جمله منابع نوری جدیدی هستند که در ساخت آنها مواد آلی به کار می رود و در مقایسه با دیودهای نوری معدنی ویژگیهای قابل نوجهی نسبت به دیودهای غیر معدنی دارند. یکی

> > ^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد فوتونیک، دانشگاه شهید بهشتی ۲ استاد فوتونیک، دانشگاه شهید بهشتی؛ E-Mohajerani@sbu.ac.ir ۳ پژوهشیار پسادکتری، دانشگاه شهید بهشتی ۴ دانشجوی کارشناسی ارشد فوتونیک، دانشگاه شهید بهشتی

از ویژگی های منحصر به فرد دیودهای نور گسیل آلی قابلیت ساخت نمایشگرهای شفّاف بر پایهٔ آنهاست که در موقع خاموش بودن می توانند تا ٪۷۰ شفّاف باشند. در این نوع صفحه نمایش ها، تمام مؤلّفه ههای دیود، مانند زیرلایه، آند، لایه های پلیمری – آلی و کاتد شفّاف بوده و نور از هر دو قسمت ٍ دیود خارج می شود. دیودهای نور گسیل آلی شفّاف به خاطر داشتن کاربردهایی مانندِ نمایشگر شفّاف، استفاده در شیشههای جلوی خودرو و پنجره های هوشمند بیشترین نوجه را در سال های اخیر به خود جلب کرده اند. در این تحقیق هدف، ساخت یک کاتد شفّاف متشکّل از فلزّات کلسیم (Ca) و نقره (Ag) با ضخامت های ثابت ۲۰nm و ۱۰n۳ و لاية يوشش دى الكتريك ZnS با ضخامت هاى مختلف ۲۵،۲۰، ۴۰ نانومتر، به منظور استفاده در دیودهای نور گسیل آلی شفّاف (TOLED) می باشد. ضخامت بهینهٔ ZnS با استفاده از تجربه مقدار ۲۵ nm به دست می آید. شفّافیت اپتیکی ٪ ۸۵٫۵ و بازتاب پایین ٪ ۱۰٫۵۰ در ناحیهٔ مرئس و مقاومت مسطح الكتريكي بايين ۸٫۶ Ohms/Square در ساختار Ca(t.nm)/Ag(1.nm)/ZnS (tonm) حاصل می گردد، که جهت استفاده در دیودهای نور گسیل آلی شفّاف مناسب است.

واژههای کلیدی: دیودِ نور گسیل آلی شفّاف، کاتدِ Ca/Ag، لایه پوشش ZnS

۱ – مقدّمه

در دههٔ اخیر دیودهای نور گسیل آلی ^۱ بهطور گستردهای به منظور استفاده به عنوان صفحات نمایشگر و لامپهای فوق کم مصرف مورد نوج ه قرار گرفته اند. نمایشگرهای OLED با قابلیتهای ویژهای همچون عدم نیاز به نور پیش زمینه، قابلیت بالای ایجاد رنگ، کاهش عمده در مصرف جریان الکتریکی و هزینهٔ تولید پایین توانسته اند جایگزین نمایشگرهای کریستال مایع و دیودهای معدنی شوند [۱]. OLEDها متشکل از لایه های آلی هستند که بین آند شفّاف و کاتد بازتابنده قرار دارند. از آنجا که لایه های آلی و آند از

نظر اپتیکی در ناحیه مرئی شفّاف هستند، به منظور دستیابی به دیودهای نور گسیل آلی شفّاف باید کاتد باز تابنده با یک کاتد شفّاف جابجا شود. از کاربردهای OLED شفّاف می توان به استفادهٔ آن ها در پنجرهٔ ماشین، پنجرهٔ ساختمان، وصفحهٔ نمایش که از دو طرف قابل رؤیت باشند اشاره نمود [۳-۲]. اولین گزارش از ساختِ کاتد فلزّی نیمه شفّاف تمام تبخیری ILiF/Al/Ag با شفّافیت و کار آیی بالا توسّط Hung و همکارانش صورت گرفت Ba/Ag، Ca/Ag،Sm/Au (Yb/Ag و همکارانش صورت گرفت اله]. در سالهای بعد چندین کاتد فلزّی نیمه شفّاف تمام Sr/Ag ساخته شد [10–۵]. دو لایه ای Ca/Ag به دلیل شفّافیت بالا و مقاومت سطحی پایین آن می تواند یک کاتد کار آمد برای OLED به دلیل شفّافیت بالا و مقاومت سطحی پایین دارد باعث تزریق آسان الکترونها می شود، در حالی که لایهٔ پوشش Ag رسانایی الکتریکی کاتد را بهبود می بخشد [۶]. در این مقاله هدف ما ساخت یک الکترود شفّاف با استفاده از منظور کم کردن جذب از فلز می استفاده می کنیم که مشخّصات رشد لایهٔ g A را تحت تأثیر قرار می دهد و باعث تشکیل فیلم یکنواخت و پیوستهٔ Ag می شود و همچنین به منظور می کنیم که روی نقره لایه نشادی ای کاتکریک با ضریب شکست بالا مانند (2.8 ایم کار کستاده از می مواد می می موند به می توریک استفاده می کنیم که مشخّصات رشد و مور یاین دارد. به کاتر می تواند یک کار تر می مود و می می می می دو می می دارد. می منظور کم کردن باز تاب، از لایهٔ دی الکتریک با ضریب شکست بالا مانند (2.38) کاری استفاده از می کنیم که روی نقره لایه نشانی می شود.

۲- مواد للزم و روش انجام آزمایش
در این مقاله از Sn و Ag و Sn و Xn ^V برای ساخت کاند شفّاف استفاده شده است. تمامی مواد مدر این مقاله از Sn و Ag و Sn و Zns ^V برای ساخت کاند شفّاف استفاده شده است. تمامی مواد ذکر شده از شرکت آلدریچ خریداری شدهاند. در این آزمایش ابتدا زیر لایههای شیشه یه به ترتیب با آب صابون، آب مقطّر، استون، دی کلرومتان، دی کلرواتان و متانول در دستگاه ألتراسونیک شستشو داده شدند [۶]. در مرحلهٔ اوّل روی زیرلایهٔ شیشهای تک لایه دستگاه ألتراسونیک شستشو داده شدند [۶]. در مرحلهٔ اوّل روی زیرلایهٔ شیشهای تک لایه (10nm) Ag و در مرحلهٔ دوم دو لایهای (20nm) / Ag(10nm) ر Ca(20nm) ر الایه نشانی کردیم. تمامی مواد به روش لایه نشانی تبخیری و در فشار خلاء Tas موام ۲۰۰۰ مواد به نشانی شدند.

¹ Zinc sulfide

همچنین ضخامتِ لایهها با استفاده از ضخامتسنج کریستالی شرکتِ سیگما اینسترومنت ٔ نصب شده روی دستگاه لایه نشانی بهطور همزمان و پروفایلمتر دک تک ۲۰۰۰ اندازه گیری شد. سنجش طیف عبور، بازتاب و جذب با استفاده از دستگاه UV/Visible/IR، با فرودِعمودی نور بر سطح نمونه صورت گرفت. مقاومتِ سطحی نیز توسّط مقاومتسنج چهارنقطهای^۳ اندازه گرفته شد.

۳- نتايج و بحث

شکل ۱، عبور ITO ^۴و (Ag(10nm و Ca(20nm)/Ag(10nm) را نشان می دهد که در ناحيهٔ مرئى عبور فلزّ نقره با ضخامتِ 10nm با لايه نشاني كلسيم با ضخامتِ 20nm قبـل از نقره با ضخامتِ 10nm از ۳۰ درصد به ۶۲ درصد افزایش پیدا کرده است. همچنین در جدول شمارهٔ ۱ مقاومتِ سطحی فلز از $453k\Omega m^{-2}$ به $8.6\Omega m^{-2}$ کاهش یافته است. در یک ديودِ شفّاف بايد هر دو لاية آند و كاتد شفّاف باشند. معمولاً از ITO به عنوان آنـد استفاده می شود که شفّافیت و رسانایی و پایداری بسیار بالایی دارد. از طرف دیگر کاتدهم باید شفّافیت و رسانایی و پایداری بسیار بالا را داشته باشد، بنابراین ما شفّافیت کاتـد را بـا آنـد ITO مقایسه می کنیم. شفّافیت ITO در حدود ۹۰ در صد است که در حدود ۳۲ در صد بيشتراز شفّافيت ِ كاتد ميباشد، بنابراين بيشتر نور از طرف ِ آند خارج ميشود؛ عبور كمتر کاتد نسبت به آند به دلیل بازتاب داخلی بالای کاتد است. برای کم کردن بازتاب داخلی در فصل مشتر ک کاتد و هوا از لایهٔ پوشش با ضریب شکست ِ بالا مانند (n=2.38) ZnS استفاده می کنیم که نقش تطابق دهندهٔ ضریب شکست را ایفا می کند [۱۳]. به منظور یافتن ضخامتِ بهینه از روش های نظری و تجربی استفاده کردیم. ضخامتِ 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 ضخامت های مختلف ZnS را نشان می دهد که در ضخامتِ بهینه 25nm، عبور از ٪۶۲ به ٪۸۵٫۵ در ناحیهٔ مرئی افزایش ييدا مي كند و بازتاب از ٪۲۱ به ٪۵٫۰۱ كاهش مي يابد. اين جا در طيف سنجي عبوري و

¹ Sigma Instrument ² DekTak 8000profilometer

³ Four point probe

⁴ Indium tin oxide

بازتابی مرجعها و فیبرهای نوری و در کل چیدمان اندازه گیری تغییـر کـرده اسـت. رفـرنس در بازتاب آینهٔ تختِ اپتیکی و در عبور لام شیشهای میباشد که خواصِّ عبور و بازتـابِ دو مرجع یکی نمیباشد. شکلِ ۵ تصویرِ قطعاتِ 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)	$8.6\pm.4\Omega m^{-2}$



شكل 1. نمودار عبور ITO و Ag(10nm) و Ca(20nm)/Ag(10nm)



Ca(20nm)/Ag(10nm)/ZnS(X=15...40nm) شکل ۲. منحنی نظری عبور با ضخامتهای مختلف ZnS=0...40nm



۱۰۲ / ساخت و بهینه سازی کاتد شفّاف به منظور استفاده در دیودهای نور گسیل آلی شفّاف

شكل ٣. نمودار بازتاب (Ca(20nm)/Ag(10nm)/ZnS (x nm

با ضخامتهای مختلف ZnS، از 40 nm-



شکل ٤. نمودار عبور (Ca(20nm)/Ag(10nm)/ZnS (x nm) با ضخامتهای مختلف ZnS، از F•nm-



Ca(20nm)/Ag(10nm)/ZnS(25nm) (شكل ٥. تصوير قطعات ساخته شده الف ب) (Ag(10nm) ج) (Ag(10nm) ج)

۳–۱. علّـت شفّافیت و رسانایی بالا با استفاده از دو لایه و سه لایه Ca(20nm)/Ag(10nm) و Ca(20nm)/Ag(10nm) / Ag(10nm) الف) عمق نفوذ (عمق پوسته): معمولاً بخش قابل نوجهی از نور در سطح هندسی لایهٔ فلزّی بازتاب نمی شود بلکه در فاصلهٔ کوتاهی درون آن که عمق پوسته مینامند، نور منتشر می شود و در ضخامت بیشتر از عمق پوسته بیشتر نور بازتابیده می شود [۱۲]. عمق پوسته به شدّت به طول موج وابسته است و چون مادّهٔ تابنده در طول موج S35m بیشترین تابش را دارد این طول موج را انتخاب می کنیم. به عنوان مثال برای نقره در طول موج Man و ۵۳۵ و ۲۰۰ می یوسته چنین است:

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_i} = \frac{535nm}{4*3.14*3.08} = 13/83nm$$
vilying the state of the s

پوسته می باشد (13/83nm>10nm) و برای کلسیم در طول موج ۵۳۵nm و i2+. عمق پوسته برابر است با:

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

از این رو ضخامتی که برای فلزِّ کلسیم انتخاب کردیم برابر است با 20nm که کمتر از
عمقِ پوسته میباشد (21/30nm). بدین ترتیب در انتخابِ ضخامتِ فلز دو نکته را
لحاظ کردیم: الف) از لحاظِ اپتیکی ضخامتِ فلز را کمتر از عمقِ پوسته انتخاب کردیم که
شفّاف باشد. ب) از لحاظِ الکتریکی ضخامتِ فلز را تا جای ممکن نزدیک به عمقِ پوسته
گرفتیم که جریانِ 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 می شود. در عوض با لایه نشانی کلسیم قبل از نقره، کلسیم مشخصات رشد فیلم

نقره را تحت تاثیر قرار می دهد و باعث یکنواخت تر (پیوسته تر) شدن نقره در ضخامت پایین 10nm می گردد. شکل ۶ تصاویر AFM از سطح فلز الف) (Ag(10nm) و ب) (Ca(20nm)/Ag(10nm) را نشان می دهد. میانگین پستی و زبری سطح فلز (Mon) مدر حدود mr و میانگین پستی و زبری سطح (Ca(20nm)/Ag(10nm) در حدود nn می باشد، و این به وضوح نشان می دهد که سطح فلز (Ca(20nm)/Ag(10nm) و پیوسته تر شده است [۱۲]. بنابراین فیلم Ca نه تنها باعث شفّافیت می شود بلکه لایه نقره را یکنواخت تر و رساناتر می سازد. از آنجا که کلسیم به شدت به هوا و رطوبت حساس است شفّافیت بالای مشاهده شده می تواند منتسب به وجود (OH) Ca(OH).

Ca / thinCao / Ag

 $Ca(OH)_{2}(s) \rightarrow Cao(s) + H_{2}o(g)$

فیلم کلسیم صاف با تبخیر کردن کلسیم بر مبنای فشار Torr ¹⁰ Tor ≈ تشکیل می شود که یک اتصال تزریق الکترون موثر با فصل مشتر ک آلی تشکیل می دهد و قطعه دارای ولتاژ روشن پایین. اما این مدل کاتد Ca/Ag برای توضیح شفّافیت بالا مناسب نیست [۱۴]. ازسوی دیگر برومز و همکارانش نشان دادند که لایه کلسیم در طول لایهنشانی در فشار پایه م*ombar*⁻⁰ mbar دیگر برومز و همکارانش نشان دادند که لایه کلسیم در طول لایهنشانی در فشار پایه مرض تشکیل ساختار Ca/Ag اکسید می شود و در نتیجه منجر به تخریب قطعه می شود [۱۵]. با فرض تشکیل ساختار Ca/Ag شفّافیت بالای مشاهده شده می تواند توضیح داده شود اما بازده تزریق الکترون به دلیل اکسید شدن کامل Ca تخریب می شود که منجر به شکست قطعه می شود. بنابراین مدل Ca/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 شفّافیت در قطعه های اپتوالکترونیکی مطلوب نیست. نتایج اندرسون و همکارانش نشان داد که فیلم کلسیم به طورجزئی اکسید شده در طول لایهنشانی درمبنای فشار ما³⁰ ا³⁰ ای ای ای ای کا²⁰ می می می می در فر ای ای کاتد مشکیل می شود [۱۶]. کلسیم به طور جزئی اکسید شده شامل یک فلز و همچنین مولفه تشکیل می شود [۱۶]. کلسیم به طور جزئی اکسید شده شامل یک فلز و همچنین مولفه

¹ Average roughness

اکسیدشده کلسیم است. تشکیل کلسیم به طور جزئی اکسیدشده (n_{coo} = 1.83) به طور قابل نوجّهی شفّافیت کل ساختار را بهبود می دهد. مولفهٔ غیر اکسید شده، به تزریق الکترون درون ETL کمک می کند و مولفهٔ اکسیدشده شفّافیت را فراهم می کند و جذب سطحی از نقره رسانایی حاملهای بار در فصل مشتر که 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 ٦. تصاویر AFM از الف: (Ag(10nm)

ج) علت کم شدن بازتاب بالایهنشانی ZnS ضریب شکست بین نقره وهوا بسیارزیاداست، بنابراین اکثریت نور درفصل مشتر ک بین

نقره ($n_{air} = 1.4 + i3.08$) و هروا ($n_{air} = 1$) بازتراب می شرود. برا لایه نشرانی ($n_{ag} = .14 + i3.08$) بیشتر نور به بیرون منتقل می شود و درصد کمی بازتاب می کند؛ در واقع از ZnS در این جا به عنوان انطباق دهنده ضریب شکست استفاده می شود.

٤- نتیجه گیری

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

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

٦- مراجع

[1] C.W. Tang, and S. Al VanSlyke; "Organic electroluminescent diodes"; Applied Physics Letters **1**, no. 12 (1987) 913-915.

[⁷] 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.

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

[٤] 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.

[⁴] 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.

[⁷] 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.

[^V] S.-F. Hsu, C.-C. Lee, S.-W. Hwang, and C. H. Chen; "Highly efficient topemitting white organic electroluminescent devices"; *Applied Physics Letters* **86**, no. 25 (2005) 253508.

[^A] 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.

[9] 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.

[1] 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.

[11] 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.

[17] 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.

[17] 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.

[12] D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrichs, and V. Kempter; "CO 2 chemisorption at Ca and CaO surfaces: a study with MIES, UPS (HeI) and XPS"; *Surface Science* **417**, no. 2 (1998) 406-414.

[¹⁶] P. Broms, J. Birgersson, N. Johansson, M. Logdlund, W.R. Salaneck.; "Calcium electrodes in polymer LEDs"; Synth. Met. **74** (1995) 179-181.

[17] 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.