

DOI:10.16136/j.joel.2022.09.0837

三氧化钼修饰银透明电极的光电性能及其应用研究

金伟超¹, 吕昭月^{1*}, 谢海芬¹, 徐海生²

(1. 华东理工大学 物理学院, 上海 200237; 2. 江苏昆山海斯电子有限公司, 江苏 昆山 215300)

摘要:银(silver, Ag)纳米薄膜具有优异的导电性、延展性、易制备等优点,是极具潜力的柔性透明电极材料。通过真空热蒸镀制备不同厚度的银薄膜(6 nm、10 nm、14 nm、18 nm、20 nm、24 nm),由于光散射和光吸收的共同作用,其透过率随厚度的增加呈先减小、再增加、再减小的趋势,厚度为18 nm时最优,最高透过率约60%;而面电阻则随厚度的增加逐渐减小。为提升银膜的透过率,引入高折射率(2.1)电介质三氧化钼(molybdenum trioxide, MoO₃)对银膜进行修饰,制备了MoO₃/Ag/MoO₃(MAM)多层膜。结果表明:引入MoO₃可以平滑银膜表面,降低面电阻,并改善电导率;更重要的是“MoO₃/Ag”界面处会发生折射率耦合,大大提升多层膜的整体透过率,透过率普遍增加至少10%。当银层的厚度为14 nm时,MAM多层膜的透过率最优,可接近70%。最后,以银作为透明阴极,成功制备了双侧发光的绿光有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)。

关键词:银; 表面形貌; 三氧化钼; 有机发光二极管(OLED)

中图分类号: TN383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2022)09-0904-07

Study on photoelectric properties and application of molybdenum trioxide modified silver transparent electrode

JIN Yichao¹, LV Zhaoyue^{1*}, XIE Haifen¹, XU Haisheng²

(1. School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Kunshan Hisense Electronics Co. Ltd, Jiangsu, Kunshan 215300, China)

Abstract: Silver is a potential candidate of flexible transparent electrode materials due to its excellent conductivity, malleability and ease preparation. Ag thin films with different thicknesses (6 nm, 10 nm, 14 nm, 18 nm, 20 nm, 24 nm) were prepared by vacuum thermal evaporation. Because of the combined effect of light scattering and absorption, the transmittance decreased first, then increased, and then decreased with the increase of thickness. When the thickness of Ag film was 18 nm, the best transmittance was about 60%. Meanwhile, the surface resistance decreased gradually with the increase of thickness. In order to improve the transmittance of Ag film, molybdenum trioxide (MoO₃) with high refractive index of 2.1 was introduced to modify Ag film to prepare MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM) multilayer film. The results show that the introduction of MoO₃ smoothes the surface of Ag film, reduces the surface resistance and improves the conductivity. More importantly, the refractive index coupling occurs at the MoO₃/Ag interface, which greatly improves the overall transmittance of the multilayer, and the transmittance generally increases by at least 10%. When the thickness of Ag is 14 nm, the transmittance of MAM multilayer is the best, up to 70%. Finally, the feasibility of silver transparent electrode was verified in a green organic light-emitting diode (OLED).

Key words: silver; surface morphology; molybdenum trioxide (MoO₃); organic light-emitting diode (OLED)

* E-mail: lvzhaoyue@ecust.edu.cn

收稿日期: 2021-12-12 修订日期: 2022-01-21

基金项目: 上海高校市级重点课程(沪教委[2020]58号)资助项目

1 引言

透明电极是光伏、显示等光电器件的重要组成部分,目前市场上广泛使用的是铟锡氧化物(indium tin oxide, ITO)电极,其成熟的制备工艺、优异的光学、电学性能,奠定了它的市场霸主地位。但地壳中铟存储量有限,而蓬勃发展的电子信息产业对透明电极的需求持续增加,导致ITO成本上升;同时,ITO是脆性材料^[1,2],随着柔性电子设备、可穿戴设备的发展,ITO电极已不能满足未来电子器件对电极的需求^[3,4]。因此,开发新型的透明电极势在必行。

新型的透明电极材料主要有碳纳米材料(石墨烯、碳纳米管等)^[5,6]、金属纳米材料^[7,8]、纳米金属薄膜等^[9]。碳纳米材料在理论上具备极佳的导电性,但是制备成电极后却很难再保有高导电性,同时难以大规模制备仍旧是制约其实际应用的一个关键问题。金属纳米材料,如金属纳米管和纳米金属网格,虽然展现出不错的光电性能,但是电极表面不够平整,容易因为挤压而发生形变,导致短路,而且纳米线和网格图案会引发散射,降低显示的清晰度。相比碳纳米材料、金属纳米材料,纳米厚度的金属薄膜制备更方便,适用范围更广,是构建透明电极的更好方案^[10]。近年来,铝(aluminium, Al)、金(gold, Au)、银(silver, Ag)等金属作为透明电极得到广泛研究^[11-13]。其中,Ag凭借优异的导电性和延展性、出色的稳定性及适中的成本,更受研究人员青睐。

纳米厚度的金属薄膜,通过常规的真空热蒸镀即可制备。但是膜较薄时,连续性差,电导率下降,对电场的耐受度也较差,很难作为电极使用;而膜较厚时,透过率严重下降。研究人员发现,采用电介质/金属/电介质(dielectric/metal/dielectric, DMD)多层结构,有助于改善上述现象。YEH等^[14]制备了 MoO_3 (5 nm)/Ag(12 nm)/ WO_3 (40 nm)(简称MAM)结构的多层电极,面电阻低至 $4.2 \Omega/\square$,且在500—550 nm波长范围内有88%的透过率,很好地平衡了面电阻和透过率之间的取舍问题。JI等^[15]经过计算后设计的 ZnO (24 nm)/Ag:Cu(2 at%, 6.5 nm)/ Al_2O_3 (56 nm)多层结构电极,虽然面电阻略高,为 $18.6 \Omega/\square$,但是可见光波段上的平均透过率高达88.4%,甚至高于聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)衬底的透过率,展现出了DMD多层结构拥有的强大潜力。DMD结构光学透过率的改善源于高折射率的电介质和低折射率的金属形成折射率耦合^[16],而电极导电性的提升则是因为

电介质包覆改善金属膜的表面形貌,使得电阻降低。

可见光波段,Ag的折射率为0.12—1.5,三氧化钼(molybdenum trioxide, MoO_3)的折射率则为2.1—2.3;同时相比其他电介质材料(WO_3 、 ZnO), MoO_3 的熔点较低^[17],仅为795℃,热蒸镀时对金属银及光电功能层(尤其是有机层)的影响较小。因此,本文选用 MoO_3 电介质材料修饰金属银薄层,制备“电介质/金属/电介质”多层电极,即 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (简称MAM),以期获得性能优良的透明银电极。实验表明,当银的厚度为14 nm时, MoO_3 修饰的MAM多层膜透过率最高达70%,透过率比未经修饰的纯银薄膜(最高为55.8%)增加了近15%,而面电阻则由修饰前的 $11.5 \Omega/\square$ 降低至 $8.4 \Omega/\square$,提升明显。通过表征Ag薄膜、MAM多层膜的透过率、面电阻、表面形貌等性能,分析薄膜电极电学性能、光学性能的影响机制,并以透明银电极为阴极制备了双侧发光的有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)。

2 实验

2.1 透明电极的制备和性能表征

电极薄膜制备在高透过率(>90%)的光学玻璃衬底上,制备前先用去离子水、无水乙醇、异丙醇等溶剂依次对衬底进行超声清洗,每种溶剂超声10 min,然后用压缩空气吹干,随后放入真空度为 10^{-4} Pa的真空腔中蒸镀银薄膜和MAM多层膜,蒸镀时用6 MHz石英晶振膜厚仪监测速率和厚度。制备电极所用材料Ag和 MoO_3 的纯度均为99.99%。

薄膜的透过率通过WGS-8型色度系统采集,面电阻用Swin HALL 8800霍尔仪测试,表面形貌由Bruker dimension edge原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)表征。

2.2 银电极发光器件的制备和性能表征

以Ag作为阴极,在ITO导电玻璃上制备绿光OLED器件。制备器件前,同样用去离子水、无水乙醇、异丙醇等溶剂对ITO玻璃基片依次超声清洗,经紫外臭氧处理10 min后,放入真空腔(10^{-4} Pa)中按图1所示的器件结构顺次蒸镀各功能层。

器件结构为ITO/ MoO_3 (3 nm)/NPB(40 nm)/ Alq_3 (60 nm)/LiF(3 nm)/Ag(35 nm),其中ITO为阳极, MoO_3 为空穴注入层,N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-

diamine, NPB), 为空穴传输层, 三(8-羟基喹啉)铝(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III), Alq_3) 为绿色发光层兼电子传输层, 氟化锂(lithium fluoride, LiF)为电子注入层, Ag为阴极。所用有机材料纯度为升华级(sublimed), 无机材料纯度99%以上。有机材料分子结构如表1所示。

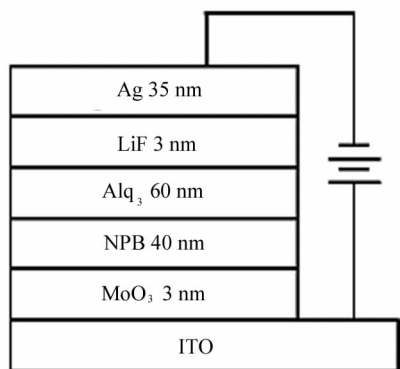


图1 器件结构图

Fig. 1 Device structure diagram

表1 有机分子结构

Tab. 1 Organic molecular structures

Abbreviation	Molecular structure
NPB	
Alq_3	

蒸镀完成后, 取出样品, 使用数字电压电流源表(Keithley 2400)、分光光度计(CS-2000A)和配套的专用软件测试其光电性能, 包括电流密度—电压亮度及光谱特性。

3 结果分析与讨论

3.1 透明电极的光学性能

图2所示是不同厚度的银薄膜在可见光范围内(380—780 nm)的透过率曲线。由图发现, 厚度较薄(6 nm、10 nm)时, 银膜在蓝绿色光波段(450—520 nm)的透过率明显低于红黄色光波段(550—780 nm)。原因是: 膜较薄时, 成膜质量较差, 没能形成连续的银膜, 表面为图3(a)、(b)所示的岛状结构, 此时“金属/空气”界面发生较强的散射, 由于光散射系数与波长的四次方成反比, 蓝绿色光的散射强于红黄光波段, 因此透过率呈现黄绿光波段低, 红黄光波段

高的现象。另外, 透过率还受光吸收的影响, 厚度越厚, 光吸收越强, 因此10 nm银膜的透过率会低一些。当银膜厚度由10 nm逐渐增加至18 nm时, 蓝绿波段透过率呈现上升趋势, 而黄红波段透过率则降低, 这是因为厚度越厚, 膜的连续性越好, 光散射强度降低, 使蓝绿光波段透过率有所提升, 而红黄波段则因光吸收的增强而呈下降趋势。厚度超过18 nm后, 光散射的影响减弱, 透过率主要受吸收的影响, 随着膜厚度的增加, 光吸收逐渐增强, 透过率也随之下降。

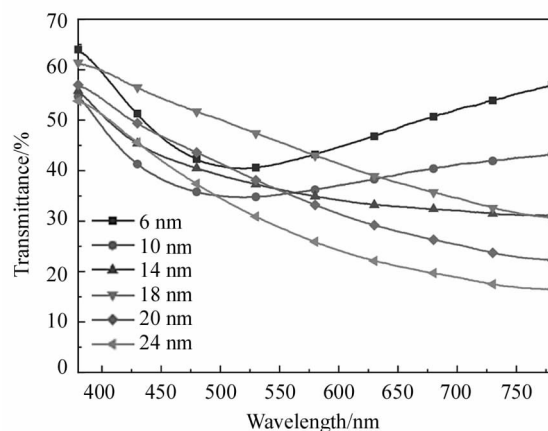


图2 不同厚度的银薄膜在可见光波长范围内的透过率

Fig. 2 Transmittance of silver thin film with different thicknesses in the visible range

图3所示是不同厚度银薄膜的表面形貌图。从图中可看出, 银膜厚度为6 nm、10 nm时, 薄膜表面有很多尖锐的突刺, 即呈岛状结构, 平均粗糙度(average roughness, R_a)约2.50 nm, 均方根粗糙度(root mean square roughness, RMS roughness, R_q)约2.00 nm, 具体数值列于表2中。而银膜厚度为14 nm时, 表面粗糙度开始下降, 表明连续性银膜开始形成, 光散射减弱, 蓝绿光波段透过率上升。银膜厚度为20 nm时, 粗糙度明显下降, 图3(d)表明此时已形成较为致密的连续性银膜, 光散射对透过率的影响大大削弱, 光吸收成为透过率的主要影响因素。因此, 银膜的厚度越厚, 透过率越低。

接着, 引入 MoO_3 对银膜进行修饰, 制备 MoO_3 (30 nm)/Ag(x nm)/ MoO_3 (30 nm)多层膜。图4展示了不同银厚度的MAM多层膜在可见光波段的透过率。MAM多层膜的透过率总体上呈现蓝绿波段高、红黄波段低的趋势, 说明 MoO_3 的引入削弱了光散射。与银薄膜类似, MAM多层膜的透过率主要受

银层厚度的影响:当多层膜中银的厚度从 10 nm 增至14 nm 时,透过率随之而增加;而银厚度超过 14 nm 后,随着其厚度的增加,MAM 多层膜的透过率反而会降低。即:MAM 多层膜中银层的厚度为 14 nm 时,多层膜的透过率最优,在 450—480 nm 波长范围,透过率可达 70%。

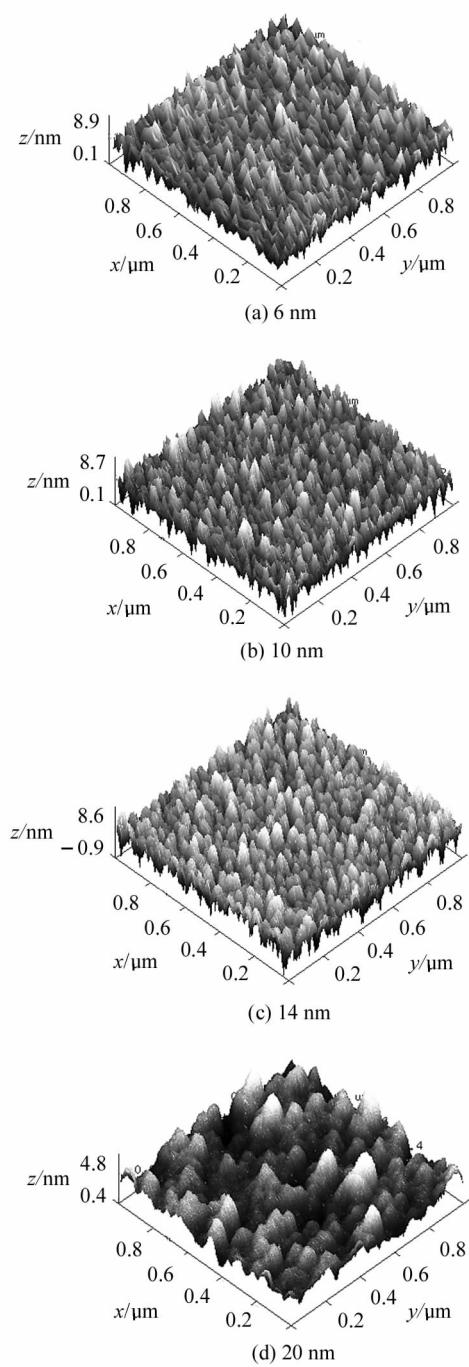


图 3 不同厚度银薄膜的表面形貌
Fig. 3 Surface morphology of Ag films with different thicknesses

表 2 不同厚度银薄膜的粗糙度
Tab. 2 Roughness of Ag films of different thickness

Thickness of silver /nm	Average roughness /nm	RMS roughness /nm
6	2.54	2.00
10	2.52	1.97
14	2.16	1.92
20	1.22	0.96

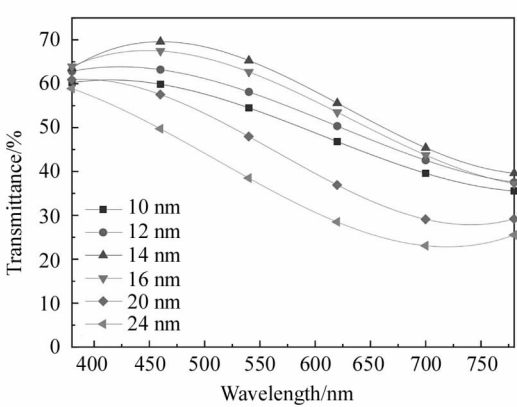
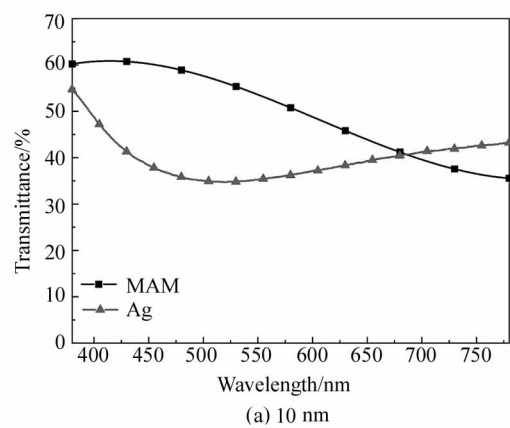


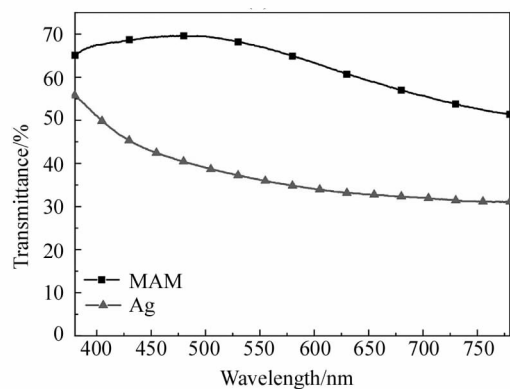
图 4 MAM 多层膜在可见光范围内的透过率:
MAM:MoO₃ (30 nm)/Ag(x nm)/MoO₃ (30 nm)
(x=10,12,14,16,20,24)

Fig. 4 Transmittance of MAM multilayers in the visible range: MAM:MoO₃ (30 nm)/Ag (x nm)/MoO₃ (30 nm) (x=10,12,14,16,20,24)

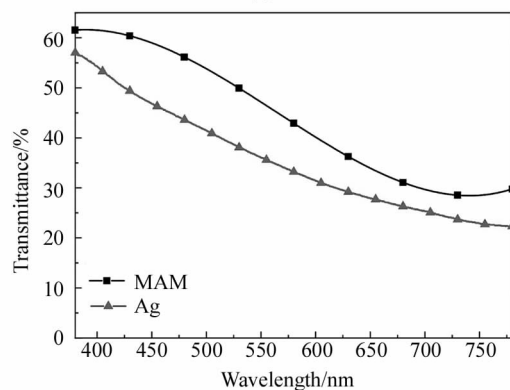
图 5 所示是几种典型银层厚度下,MAM 多层膜和纯银薄膜的透过率曲线。比较发现,所有 MAM 多层膜的透过率都优于银膜,一方面是因为 MoO₃ 具有较高的透过率,MAM 多层膜的光吸收不会因 MoO₃ 的引入而增强;而更重要的是 MoO₃ 和 Ag 形成的“电介质/金属”界面会发生折射率耦合,从而提升透过率。



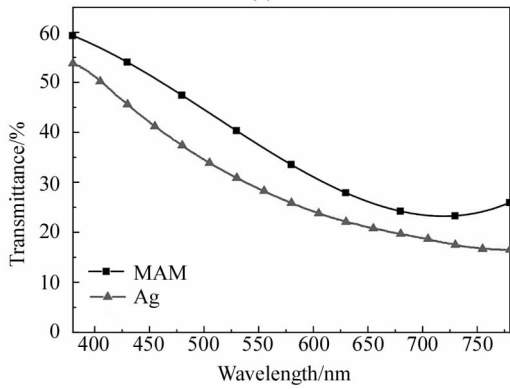
(a) 10 nm



(b) 14 nm



(c) 20 nm



(d) 24 nm

图5 不同银厚度时的MAM多层膜和纯银薄膜的透过率曲线

Fig. 5 Transmittance curves of MAM multilayer films and pure silver thin films with different silver thicknesses

3.2 透明电极的电学性能

不同银厚度时的纯银薄膜和MAM多层膜的面电阻数据如表3和图6所示。

从中不难看出:银膜和MAM多层膜的面电阻均随银厚度的增加而降低,这是容易理解的——因为银越厚,其连续性越好,更容易形成有效的电接触,使面电阻降低,导电性增强。另外,当银的厚度

相同时,所有MAM多层膜的面电阻均低于纯银薄膜。在MAM多层膜中, MoO_3 作为一种电介质,对导电率的贡献基本可以忽略,导电主体还是金属银,因此 MoO_3 的引入能降低面电阻,还是因为其平滑了原本较为粗糙的银薄膜表面,有利于载流子的传输。此外, MoO_3 还具有保护中间导电金属银膜的功能,即使表面 MoO_3 遭到破坏,只要中间银膜完好,电极仍能导电。

表3 不同银厚度时的纯银薄膜和MAM多层膜的面电阻

Tab. 3 Sheet resistance of pure silver thin films and MAM multilayer films at different silver thicknesses

Thickness of silver /nm	Sheet resistance of Ag film/ $(\Omega/\square)$	Sheet resistance of MAM multilayer/ $(\Omega/\square)$
10	—	10.7
14	11.5	8.4
16	8.4	6.9
20	—	5.6
24	4.1	3.2

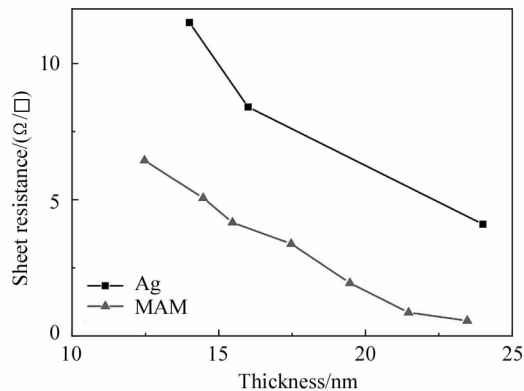


图6 纯银薄膜和MAM多层膜面电阻随银层厚度的变化曲线

Fig. 6 Variation of sheet resistance with Ag thickness for pure Ag film and MAM multilayer

3.3 银透明电极应用于发光器件

下面,使用金属银做透明阴极制备OLED,器件结构为:ITO/ MoO_3 (5 nm)/NPB(40 nm)/ Alq_3 (60 nm)/LiF(3 nm)/Ag(35 nm)。该器件的顶电极(Ag)和底电极(ITO)都是透明的,光可以从ITO阳极和Ag阴极两侧同时出射。虽然35 nm银电极的透过率较低,但更薄的银电极造成电场耐受度过弱,所制备的器件在通电点亮时即损坏。

图7展示了器件顶发射和底发射的发光情况。在器件发射光谱范围,35 nm银阴极的透过率仅为

30%左右,而 ITO 的透过率则达 85%,因此图 7(b)银阴极侧出光亮度较低,远没图 7(a)中 ITO 阳极侧的发光明亮。

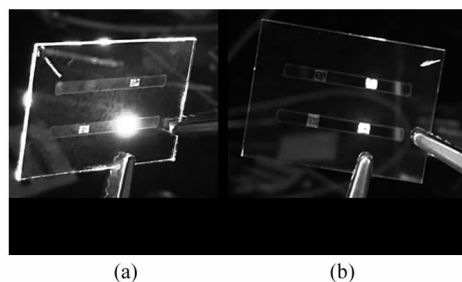


图 7 器件顶发射和底发射的发光照片:

(a) ITO 阳极侧出光; (b) Ag 阴极侧出光

Fig. 7 Photographs of the top and bottom emission of the device; (a) Light emission from ITO anode side; (b) Light emission from Ag cathode side

图 8 是器件由 ITO 侧出光的电流密度-电压-亮度曲线,是典型的二极管曲线:电压高于阈值时,电流密度逐渐增大;亮度与电流密度成正比,启亮(器件亮度达到 1 cd/m^2 称为启亮)后,亮度随电压迅速增加,电压为 11 V 时,器件达最高亮度 2326 cd/m^2 。电压继续增加,由于电流过大破坏了电极,同时较大的电场也会破坏有机层,器件性能逐渐恶化,甚至被烧坏。

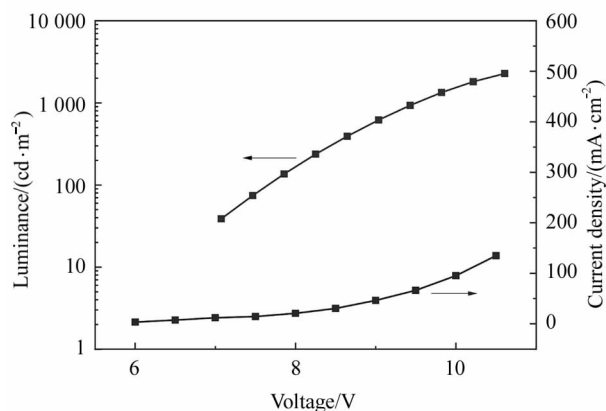


图 8 器件的亮度-电压-电流密度曲线

Fig. 8 Luminance-voltage-current density curve of the device

图 9 是器件 ITO 侧相应的电流效率-电流密度曲线,最大电流效率为 2 cd/A 左右。因为该器件的 Ag 阴极侧也可以出光,相对反射式阴极或者黑阴极器件,ITO 侧出射光量减少,因此发光亮度和效率等性能略低。

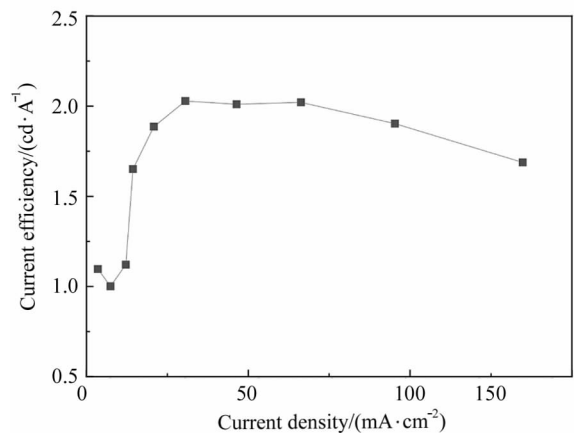


图 9 器件的电流效率-电流密度曲线

Fig. 9 Current efficiency-current density curve of the device

4 结 论

银是一种良好的金属导体,具有优异的延展性、稳定性等,而且银纳米薄膜透过率较高,是重要的柔性透明电极候选材料。通过引入高折射率电介质 MoO_3 修饰纯银薄膜,提升其透过率和电导率。当银的厚度为 14 nm 时, MoO_3 修饰的多层膜 MAM 透过率最高达 70%,透过率比未修饰的纯银薄膜(最高为 55.8%)增加了近 15%,而面电阻则由修饰前的 $11.5 \Omega/\square$ 降低至 $8.4 \Omega/\square$,是极具潜力的透明电极。 MoO_3 修饰银膜对透过率的提升得益于光散射的削弱和“电介质/金属”界面的折射率耦合,对电导率的改善则源自对银膜表面的平滑。另外,采用金属银作为阴极制备了 OLED,验证了银作为透明电极的可行性。

参考文献:

- [1] WANG T, JING L C, ZHU Q, et al. Fabrication of architectural structured polydopaminefunctionalized reduced graphene oxide/carbon nanotube/PEDOT:PSS nanocomposites as flexible transparent electrodes for OLEDs[J]. Applied Surface Science, 2020, 500: 143997.
- [2] LIAN L, DONG D, FENG D X, et al. Low roughness silver nanowire flexible transparent electrode by low temperature solution-processing for organic light emitting diodes [J]. Organics Electronics, 2017, 49(2): 9-18.
- [3] LEE S M, KWON J H, KWON S, et al. A review of flexible OLEDs toward highly durable unusual displays[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2017, 64(5): 1922-1931.
- [4] ZOU S J, SHEN Y, XIE F M, et al. Recent advances in or-

- ganic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(3): 788-820.
- [5] KINOSHITA H, JEON I, MARUYAMA M, et al. Highly conductive and transparent large-area bilayer graphene realized by MoCl_5 intercalation [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1702141.
- [6] OYTUN F, DIZMAN C, KARATEPE N, et al. Preparation of transparent conducting electrode on polysulfone film via multilayer transfer of layer-by-layer assembled carbon nanotubes[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 625: 168-176.
- [7] YU S H, LI X P, ZHAO L, et al. Simultaneously improved conductivity and adhesion of flexible AgNW networks via a simple hot lamination process[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 267: 116475.
- [8] MOON C J, KIM I, JOO S J, et al. Flash light sintering of Ag mesh films for printed transparent conducting electrode[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 629: 60-68.
- [9] SONG M G, KIM K S, YANG H I, et al. Highly reliable and transparent Al doped Ag cathode fabricated using thermal evaporation for transparent OLED applications[J]. *Organic Electronics*, 2020, 76: 105418.
- [10] YANG Z L, FEI C C, CHENG C, et al. Review of flexible electrode film for flexible organic light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(2): 238-256.
杨桢林, 费纯纯, 成程, 等. 柔性有机发光二极管柔性电极薄膜的研究进展[J]. *发光学报*, 2019, 40(2): 238-256.
- [11] AHMAD V, SOBUS J, BENCHEIKH F, et al. High EQE and high brightness solution-processed TADF light-emitting transistors and OLEDs[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(18): 2000554.
- [12] KINNER L, BAUCH M, WIBOWO R A, et al. Polymer interlayers on flexible PET substrates enabling ultra-high performance ITO-free dielectric/metal/dielectric transparent electrode[J]. *Materials & Design*, 2019, 168: 107663.
- [13] YANG M J, QIAN Y C, YU R, et al. High brightness and low turn-on green organic electroluminescent device[J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2019, 293(11): 1128-1132.
杨明军, 钱雅翠, 余睿, 等. 高亮度低启亮绿光有机电致发光器件[J]. *光电子 · 激光*, 2019, 293(11): 1128-1132.
- [14] YE H T, LEE C C, SHIH C J, et al. Vacuum-deposited $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ multilayered electrode for highly efficient transparent and inverted organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2018, 59: 266-271.
- [15] JI C, LIU D, ZHANG C, et al. Ultrathin-metal-film -based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100% [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-8.
- [16] NEJADZANGNEH M, GHORASHI S B, GHASEMI M. Simulation and optimization of green organic light emitting diode based on $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ multilayer electrode [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 143: 107290.
- [17] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, et al. Novel water-assisting low firing MoO_3 microwave dielectric ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2374-2378.

作者简介:

吕昭月 (1983—), 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事有机光电器件方面的研究。