

Diss. ETH No. 14631

# Charge injection and transport in organic semiconductors

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology  
Zürich

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by

**Michael Kiy**

Dipl. Phys.

Technical University of Braunschweig

born July 6, 1972

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Günter, examiner

Prof. Dr. B. Batlogg, co-examiner

PD Dr. I. Biaggio, co-examiner

2002

---

# Abstract

This work focuses on fundamental characterization of charge injection and transport in organic materials used in organic light emitting diodes (OLEDs). By fabrication and characterization in an ultrapure environment (here ultra-high vacuum, UHV) the intrinsic properties and their relation to material parameters could be studied. The controlled exposure to different gases allows a separate investigation of the degradation mechanisms caused by oxygen and water.

Space-charge limited (SCL) current, a well-defined squared-law dependence of the injected current on the applied voltage, is observed in tris (8-hydroxy-quinoline) aluminium ( $\text{Alq}_3$ , a widely used material in OLEDs) with magnesium (Mg) contacts. From this, one derives an electric-field-independent electron mobility of the order of  $10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , with a variation between different samples of about one order of magnitude. This is the first time, that SCL current could be observed in  $\text{Alq}_3$  thin films.

The variation of the  $\text{Alq}_3$  thickness clearly shows that the Mg/  $\text{Alq}_3$  interface forms ohmic contacts without injection barriers. Operation of the Mg/ $\text{Alq}_3$ /Mg structures in oxygen or a slightly oxidation of one contact disturbs the ohmic properties of the contacts and injection barriers dominate.

A ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) characterization of a very thin (35nm) Mg cathode during operation on an OLED shows that the surface of Mg in a Mg/ $\text{Alq}_3$  structure is stable during electron injection in UHV. The creation of holes in the cathode and the degradation by black spots in the region of luminescence arises from the exposure to atmospheric gases.

UPS and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are also used in this work to measure the electronic structure, injection barriers, or the element composition in all employed materials. From these results it has been determined that usual magnesium-silver cathodes do not grow homogeneous onto  $\text{Alq}_3$ . The interface to  $\text{Alq}_3$  is dominated by silver.

# Zusammenfassung

Diese Arbeit konzentriert sich auf die grundlegende Untersuchung von Ladungsinjektion und Ladungstransport in organischen Materialien, die in organischen Leuchtdioden (OLEDs) benutzt werden. Durch Herstellung und Charakterisierung in einer extrem sauberen Umgebung (hier Ultrahochvakuum, UHV), konnten die intrinsischen Eigenschaften und ihre Verbindung zu Materialparametern untersucht werden. Der kontrollierte Kontakt mit verschiedenen Gasen erlaubt eine getrennte Untersuchung der durch Sauerstoff und Wasser verursachten Degenerationsmechanismen.

Raumladungsbegrenzter Strom mit einer quadratischen Abhängigkeit des Injektionsstromes von der angelegten Spannung wurde in tris (8-hydroxy-quinoline) aluminium ( $\text{Alq}_3$  ist ein oft benutztes Material in OLEDs) mit Magnesium (Mg) Kontakten gemessen. Daraus konnte die Größenordnung der Elektronenbeweglichkeit (unabhängig vom elektrischen Feld) mit  $10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  berechnet werden. Diese variiert um etwa eine Größenordnung für verschiedene Proben. Es ist das erste Mal, das raumladungsbegrenzter Strom in  $\text{Alq}_3$  nachgewiesen werden konnte.

Die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien als Funktion der  $\text{Alq}_3$ -Dicke zeigt deutlich, das an der Grenzschicht Mg/ $\text{Alq}_3$  ein Ohmscher Kontakt ohne Injektionsbarriere entsteht. Wenn Mg/ $\text{Alq}_3$ /Mg Strukturen in Sauerstoff betrieben werden oder ein Kontakt oxidiert wird, verschwinden die Ohmschen Eigenschaften der Kontakte und Injektionsbarrieren dominieren.

Messungen der elektronischen Struktur mit ultravioletter Photoelektronenspektroskopie (UPS) zeigen, das die Oberfläche einer 35 nm dicken Magnesiums Kathode in einer Mg/ $\text{Alq}_3$  Struktur stabil ist, wenn Elektronen im UHV injiziert werden. Eine an Luft beobachtbare Bildung von Löchern in der Kathode und schwarzen Flecken in der Lumineszenzregion konnte im UHV nicht nachgewiesen werden.

Mittels UPS und Röntgenstrahlen Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde auch die elektronische Struktur, die Injektionsbarrieren oder die Elementzusammensetzung in allen beteiligten Materialien bestimmt. Dabei wurde festgestellt, das die üblichen Magnesium-Silber-Kathoden nicht homogen auf  $\text{Alq}_3$  aufwachsen und die Grenzschicht zu  $\text{Alq}_3$  durch Silber dominiert wird.