

标,几代科学家在受控核聚变研究上付出了巨大的努力.在世纪之交的今天,历史把实现受控核聚变反应的重任交给了我们这一代青年人,让我们来一起努力吧!

谨以此文敬献我国惯性约束核聚变研究的奠基人——王淦昌先生.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] T. Tajima, J. M. Dawson, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 267.
- [ 2 ] Y. Kato, K. Mima, *Appl. Phys.*, **B29**(1982), 186.
- [ 3 ] R. H. Lehmborg, A. J. Schmitt, S. E. Bodner, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 2680.
- [ 4 ] S. Supsky et al., *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 3456.
- [ 5 ] D. Kalantar et al., *Phys. Plasmas*, **4**(1997), 1985; E. Wolfrum et al., *Phys. Plasmas*, **5**(1998), 227.
- [ 6 ] 王淦昌, *原子能科学技术*, **22**(1988), 7.
- [ 7 ] M. Tabak et al., *Phys Plasmas*, **1**(1994), 1626.
- [ 8 ] Y. Zhang, J. Zhang, S. H. Pan et al., *Opt. Commun.*, **126**(1996), 85; Y. Zhang, J. Zhang, S. H. Pan et al., *J. Phys. D.*, **30**(1997), 655.
- [ 9 ] J. Kmetec et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1527; P. Zhang et al., *Phys. Rev. E*, **57**(1998), R3746.
- [ 10 ] M. Zepf et al., *Phys. Plasmas*, **3**(1996), 3242.
- [ 11 ] M. H. Key et al., *Phys. Plasmas*, **5**(1998), 1968.

## 金属 - 有机物界面的偶极层 \*

侯 晓 远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

李 述 汤

(香港城市大学物理与材料科学系)

**摘 要** 利用光电子能谱研究了镁、金与 8 - 羟基喹啉铝( $\text{AlQ}_3$ )的界面.对于  $\text{Mg}/\text{AlQ}_3$  和  $\text{Au}/\text{AlQ}_3$  两种界面,费米能级到  $\text{AlQ}_3$  的最高占有轨道边的距离都约为 1.7eV,与金和镁的功函数无关.这一实验结果无法解释用  $\text{Mg}/\text{Ag}$  电极替代  $\text{Au}$  电极可以提高电子注入效率的实验事实.为此,在引入了界面偶极层后, $\text{Mg}/\text{AlQ}_3$  和  $\text{Au}/\text{AlQ}_3$  界面处有效势垒分别为 0.76eV 和 2.2eV,由此对上述实验事实给予较好的解释.

**关键词** 有机发光,电致发光,界面,偶极矩

## DIPOLE LAYER AT THE METAL / ORGANIC - MATERIAL INTERFACES

Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Lee Shuitong

(Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong)

**Abstract**  $\text{Au}/\text{AlQ}_3$  and  $\text{Mg}/\text{AlQ}_3$  interfaces have been investigated using ultraviolet photoelectron spectroscopy. For both interfaces, the difference between the Fermi Level and the highest occupied state of  $\text{AlQ}_3$  is around 1.7eV, which is independent of the work function of Mg and Au. This

\* 国家杰出青年基金资助项目

1998 - 07 - 17 收到初稿,1998 - 09 - 14 修回

result can not explain the fact that the Mg/Ag electrode and not the Au has a high electron injection efficiency. Based on the interfacial dipole model, the effective barrier height for Mg/Alq<sub>3</sub> and Au/Alq<sub>3</sub> are found to be 0.76 and 2.2eV, respectively, which can explain the high electron injection efficiency of the Mg/Alq<sub>3</sub> contact.

**Key words** organic light emitting devices, electroluminescence, interface, dipole

“凯文正夹着一卷4英尺(约1.2m)长像纸一样薄且微微闪光的物品大步往家走。当他走进家门时,传感器探测到了他的出现,墙面开始微微发光并渐渐照亮整个房间。他取出臂下的物品,将它展开在墙壁上,对家人喊到:‘这就是我们新的8英尺(约2.4m)的电视’。能发光的墙壁?能卷折的电视?不,当然不是发生在今天,所有这些都将在2007年。”这段描述摘自《Photonics Spectra》上刊登的题为“有机电致发光的黄金时代”一文,但有人甚至更加乐观地预测到2007年以前,有机发光材料会在显示领域中得到大规模的应用,这种大胆预测是有一定的根据的。因为近年来,国际上已经形成了研究和开发有机材料发光的热潮,许多研究机构和公司都相继投入了大量的人力与物力开展这方面的研究。诸如柯达、IBM、飞利浦、施乐、NTT、TDK、贝耳、先锋、惠普和西门子等许多国际著名的大公司都加入了这一研究和开发领域。在这种高强度投入的支持下,毫无疑问,光显示领域会进入一个全新的时代——有机发光的黄金时代。

有机发光之所以能引起人们极大的关注,与有机发光器件已达到的高性能和有机发光材料的优异发光特性有关。例如,与液晶显示比较,有机发光具有视角大、亮度高、响应快和发光波段易选择等优点。另外,有机材料极为丰富,合成和器件工艺也较为简单,并可与现有各种标准技术兼容而制造出低成本的发光器件,有机发光器件还具有功耗低、可作大面积显示等特点。然而,目前大多研究工作主要集中在材料合成和器件制备等方面<sup>[1-6]</sup>,有关的基础研究,特别是有机材料的表面、界面研究还十分缺乏。由于一些较成功的器件都是由几种有机和无机材料构成的,因而在这种器件结构中包含

了有机/有机、无机/有机和金属/有机等各种类型的界面,关于与有机物相关的界面和表面研究与无机半导体材料和金属材料相比还相差甚远。有机发光器件的研究已经揭示了其表面和界面的特性对器件的性能和寿命会产生决定性的影响,特别是器件的失效总是发生在器件的界面处,特别是金属/有机层和ITO/有机层的界面。因此,与有机发光器件相关的表面、界面的基础研究对阐明器件失效机理和进一步提高器件发光寿命是至关重要的。

首先简单地描述一个有机发光器件的典型结构。图1是有机发光器件典型的三明治夹层结构,即在透明电极ITO和金属电极之间夹一有机发光层。当在有机发光层上加一正向偏压时(即ITO电极接正,金属电极接负),电子和空穴分别从金属和ITO电极注入到有机发光层,然后电子和空穴在有机层中复合发光。为了改善电子和空穴的注入和复合发光效率,高效的发光器件会在有机层中引入电子和空穴的有机传输层,如图1中箭头所指的附图所示。当然,在有机发光器件中引入其他无机材料构成有机/无机复合结构的研究也有一些研究报道。

显然,从图1中我们可以了解到,金属/有机界面是电子能否有效地注入到有机发光层的关键。关于电子从金属向有机层中注入的物理过程可以简单地用图2描述。对于金属,电子态占据分布可以用费米能级来描述,而费米能级与真空能级的能量差为我们通常所说的功函数。对于有机材料来说,通常我们用最高占有分子轨道态(HOMO)和最低非占有分子轨道态(LUMO)来描述电子在轨道上的占据分布。显然,HOMO和LUMO分别表示电子的占有态和空态。当金属和有机层接触时,如果不考虑金属/有机层的相互作用,有机层的能级和金属费

米能级在界面处的排列可以简单地以真空能级作为参考。一般来说,金属的费米能级在界面处位于有机物的 HOMO 和 LUMO 的能级之间,如图 2 所示。很明显,金属中的电子向有机层中注入电子就是将金属费米边处的电子注入到有机物的 LUMO 能级中的过程,因而,有机物 LUMO 能级与金属费米能级的能量差的大

小决定了电子注入的能力。根据以上的分析,如果将金属电极换成功函数低的金属,上述的能量差会降低,从而改善金属/有机物界面的电子注入情况。事实上,有机电致发光器件中的金属电极采用了功函数较低的镁银合金后,电子注入效率得到提高,从而提高了器件的发光效率和降低了功耗。

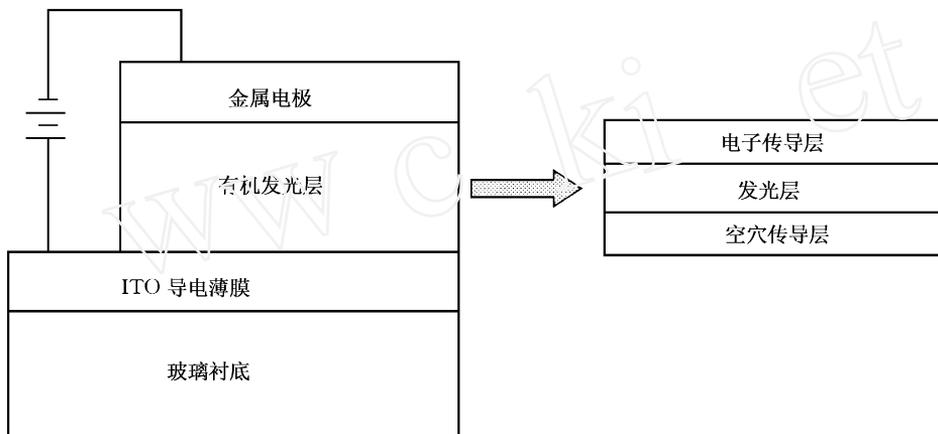


图 1 有机发光器件典型结构的示意图

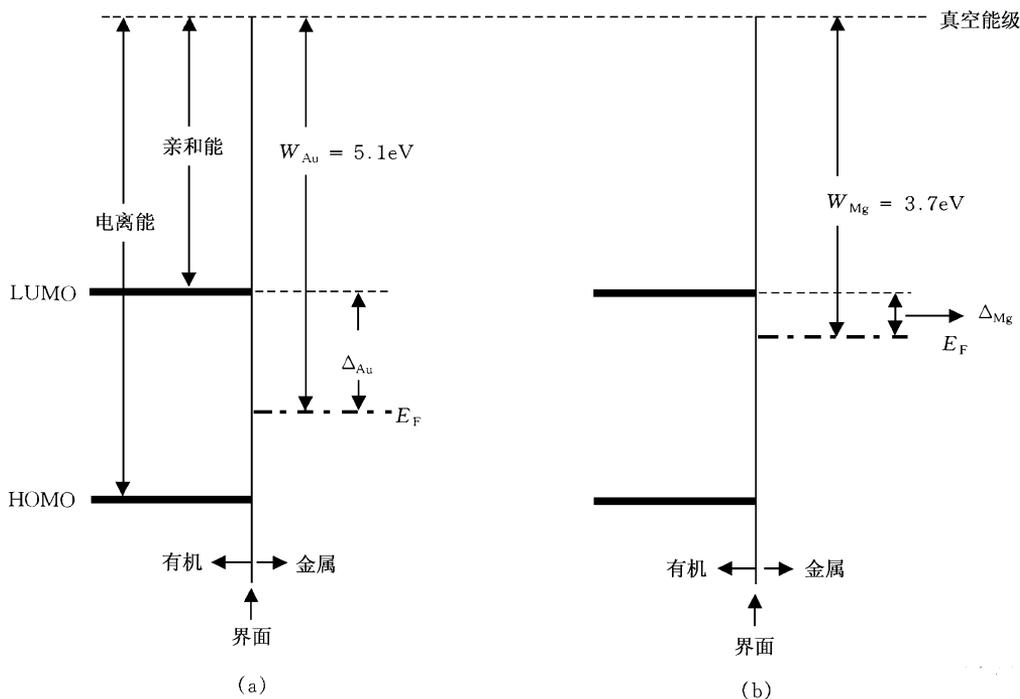


图 2 两种金属的费米能级与有机物能级在界面处的排列(以真空能级作为对齐的参考能级)

(a) 金属 Au; (b) 金属 Mg

金和镁是有机电致发光器件常采用的金属电极材料,它们的功函数分别为  $5.1\text{eV}^{[7]}$  和

$3.66\text{eV}^{[8]}$ 。由于金的功函数比镁大  $1.4\text{eV}$ ,根据图 2 这种简单的能级排列,镁的费米能级到

有机物 LUMO 能级的距离应该比金小 1.4eV. 但采用紫外光电子能谱分别测量 Alq<sub>3</sub>/Au 和 Alq<sub>3</sub>/Mg 的能量差时, Au 和 Mg 分别为 1.71eV 和 1.75eV, 两者之差只有 0.04eV, 显然远远达不到预想的值 1.4eV. 从这一实测的能量差来看, 用金和镁作电极的器件在发光性能上不应该有所差别, 但为什么在实际器件中确有很大的差异?

造成这种差异的原因是我们通常思考问题所采用的基本假设(即金属和有机层之间无相互作用)在 Alq<sub>3</sub>/Au 和 Alq<sub>3</sub>/Mg 体系中不成立. 因此, 我们必须承认金和镁与有机分子 Alq<sub>3</sub> 之间存在着一定的相互作用, 在界面处会发生

电荷的转移. 由于 Alq<sub>3</sub> 中基本上没有自由电荷, 因此界面处的电荷转移只发生在原子层的尺度, 这样将导致在金属/有机物的界面处存在着偶极电荷层. 在考虑了界面处偶极电荷层后, Alq<sub>3</sub> 与 Au 和 Mg 接触, 其界面处的能级排列分别用图 3(a)和图 3(b)表示. 从图 3 中可以看出, Mg 和 Au 与 Alq<sub>3</sub> 的接触在界面处都存在偶极电荷层, 但在 Mg/Alq<sub>3</sub> 和 Au/Alq<sub>3</sub> 界面处的偶极矩方向却完全相反, 正是由于这种相反的偶极矩方向, 导致了 Mg 比 Au 更容易向 Alq<sub>3</sub> 注入电子. 关于这两种界面的电子注入机理可通过简化的图 4 作进一步的解释.

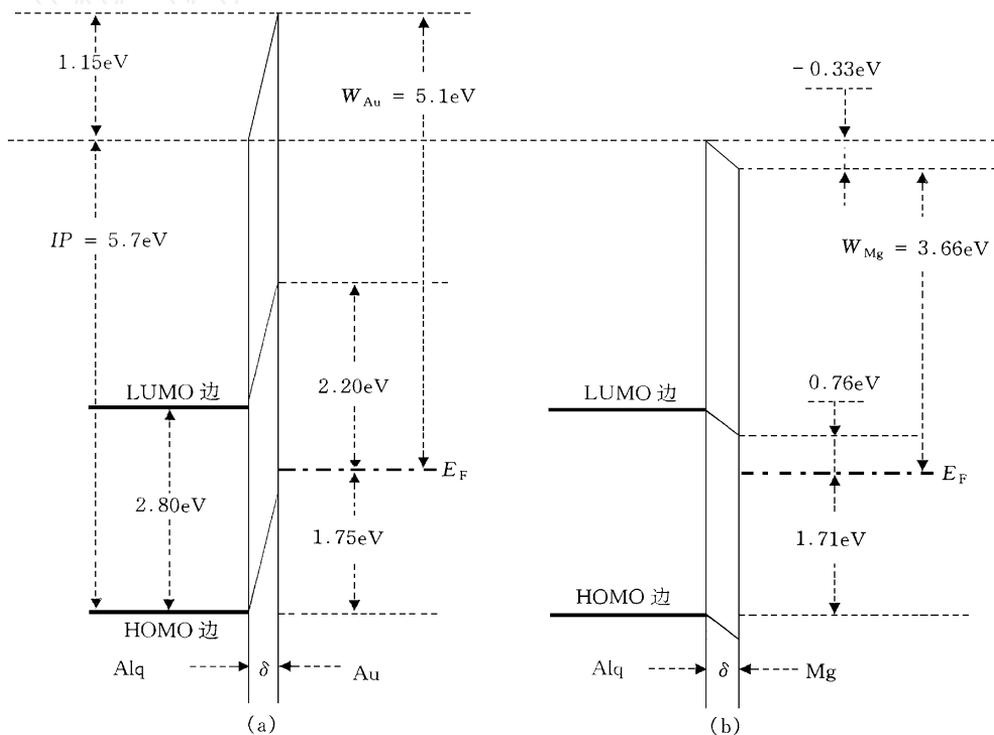


图 3 引入界面偶极层后金属 - 有机物界面处的能带排列  
(a) Au/Alq<sub>3</sub> 界面处; (b) Mg/Alq<sub>3</sub> 界面处

图 4(a), (b) 分别是在未加电压的条件下 Au/Alq<sub>3</sub> 和 Mg/Alq<sub>3</sub> 界面偶极层情况. 对于 Mg/Alq<sub>3</sub> 界面, 电子从 Mg 原子向 Alq<sub>3</sub> 一边转移, 导致 Mg/Alq<sub>3</sub> 界面处的 Mg 的一边带正电, 而在 Alq<sub>3</sub> 的一边带负电, 如图 4(b) 所示. 而 Au/Alq<sub>3</sub> 界面则与 Mg/Alq<sub>3</sub> 界面的情形完全相反, 金属 Au 的一边是带负电, 电子是从 Alq<sub>3</sub> 的

一边向金属 Au 的一边转移, 这样使 Alq<sub>3</sub> 的一边带正电. 当处于有正偏压的工作状态时(即 ITO 电极为正而金属电极为负), 对于 Mg/Alq<sub>3</sub> 界面, 由于所接偏压的电场方向与界面偶极矩的方向相反, 因而外加电场可以抵消其界面偶极场, 电子从金属 Mg 向 Alq<sub>3</sub> 层注入所感受到的有效势垒为 0.76eV, 如图 3(b) 和图 4(d) 所

示:对于 Au/ Alq<sub>3</sub> 界面,如图 4(c) 所示,所接偏压的电场方向与界面偶极矩的方向同向,外界电场无法抵消界面偶极场,因而 Au/ Alq<sub>3</sub> 界面的有效势垒应为图 3(a) 中所示的 2.2eV. 在考虑到界面偶极层后,电子从 Mg 电极向 Alq<sub>3</sub> 注入所需要克服的有效势垒为 0.76eV, 远远低于

Au/ Alq<sub>3</sub> 界面的有效势垒 2.2eV, 由此可以较好地解释为什么 Mg Ag(10 1) 电极替代 Au 电极后能够改善电子向 Alq<sub>3</sub> 层注入的效率. 在实际器件工艺中,通常用 Mg Ag 电极主要是为了提高电极的稳定性,因为纯 Mg 电极在大气条件下容易被氧化.

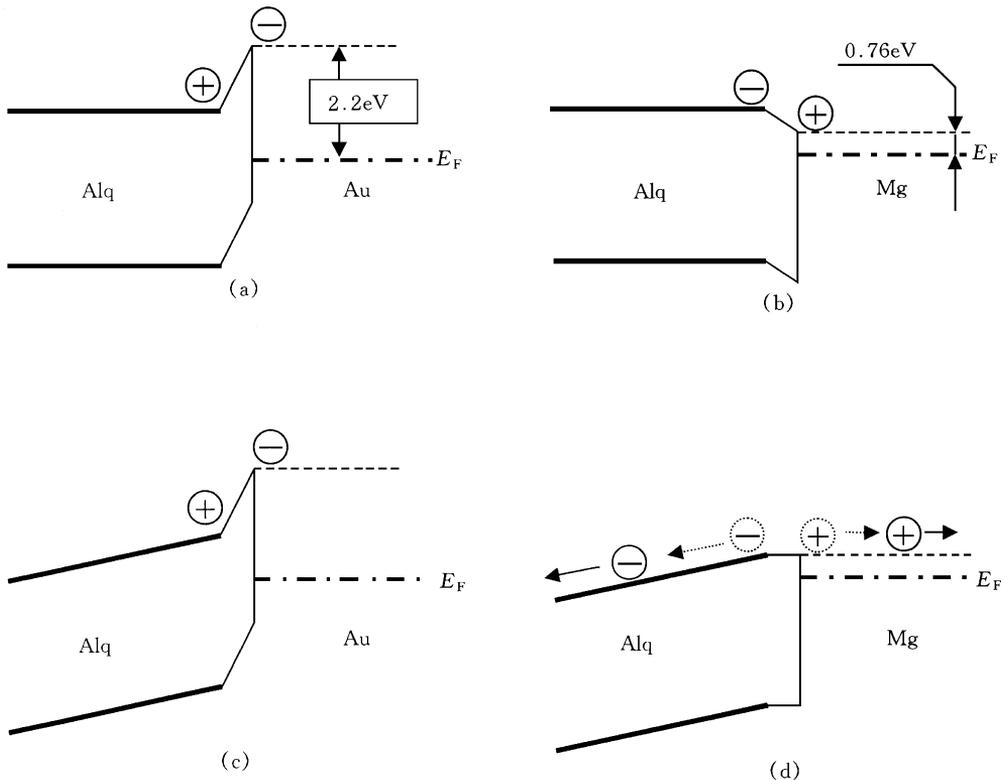


图 4 偏压对有机/金属界面偶极层的影响

(a) 零偏压, Au/ Alq<sub>3</sub> 界面; (b) 零偏压, Mg/ Alq<sub>3</sub> 界面; (c) 正偏压, Au/ Alq<sub>3</sub> 界面; (d) 正偏压, Mg/ Alq<sub>3</sub> 界面

虽然利用界面偶极层的概念可以解释为什么 Mg Ag 电极有较高的注入效率,但接下去要回答的问题是 Mg 和 Au 在与 Alq<sub>3</sub> 接触时,电荷的转移方向为什么会截然不同? 在回答这个问题时,我们必须考虑元素的电负性. 由 Pauling 引入的电负性概念,主要是用来表明元素的得失电子的能力. 一般来说,电负性大的元素在成键时容易得电子,而电负性小的元素则得电子能力较弱,即在成键时容易失去电子. Mg 和 Au 的电负性分别为 1.2 和 2.3,显然 Au 有较强的得电子能力,而 Mg 则容易失去电子. 从 Au 和 Mg 在电负性上的差异,可以初步地说明, Au 和 Mg 在与 Alq<sub>3</sub> 接触时会有完全相反

的电荷转移方向. 当然更仔细的分析,需要了解 Alq<sub>3</sub> 电负性的数据,但目前无论是实验还是理论都没有这方面的数据. 如果仅考虑 Alq<sub>3</sub> 中 Al 的电负性数值为 1.5,它正好介于 Mg 和 Au 的数值之间. 因此对 Mg/ Alq<sub>3</sub> 和 Au/ Alq<sub>3</sub> 界面的电荷转移进行理论计算,对进一步检验上述界面偶极层模型的正确性是完全必要的.

金属/有机物的界面研究相对于金属/半导体的界面来讲,是远远不够的. 金属/有机物界面是更为复杂的体系,这种界面会有许多独特的性质值得研究. 虽然在金属/半导体的界面也存在一定的界面偶极矩,但由于半导体中的空间电荷区所形成的肖特基势垒在电荷注入的过

物理

程中起了决定性的作用,因而界面偶极矩往往被忽略了.对于 Mg/Alq<sub>3</sub> 和 Au/Alq<sub>3</sub> 界面,因为 Alq<sub>3</sub> 有机层中没有载流子,不可能形成空间电荷区,所以界面的电荷转移发生在界面的附近而形成界面偶极层.界面偶极层影响金属/有机物界面电子注入特性的模型,可以用来解释近来一些最新的实验结果.实验发现,在 Al 和 Alq<sub>3</sub> 之间引入厚度约 0.5nm 的 LiF 或 MgO 薄层,电子注入到 Alq<sub>3</sub> 的效率会得以提高<sup>[9]</sup>.由于 LiF 和 MgO 都是极性较强的离子性晶体,因此每个 LiF 和 MgO 分子都相当于是一个电偶极子.将 LiF 和 MgO 引入 Alq<sub>3</sub>/Al 界面,有可能在界面处形成排列整齐的偶极电荷层,并导致电子注入效率的提高.当然,所形成的电偶极矩的方向必须与正向偏压的电场方向相反.

在 Mg/Alq<sub>3</sub> 和 Au/Alq<sub>3</sub> 的界面研究中,我们认为,在 Mg/Alq<sub>3</sub> 和 Au/Alq<sub>3</sub> 存在着界面偶极层,正是由于界面偶极层的存在,可以较好地解释 Mg-Ag 电极有较高的电子注入效率,如果仅考虑功函数而不考虑界面的实际情况是无法解释一些实验结果的.在 Mg/Alq<sub>3</sub> 和 Au/

Alq<sub>3</sub> 界面存在界面偶极层,有可能在金属/有机物界面中是一种普遍存在的情形,因此更多地开展这方面的研究是十分必要的.

致谢 作者感谢博士生周翔为本文绘制了插图.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 913.
- [ 2 ] K. Yamashita, Y. Yarima, M. Matrubayashi, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 5311.
- [ 3 ] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou et al., *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 528.
- [ 4 ] F. Cacialli, R. H. Friend, S. C. Moratti et al., *Synth. Met.*, **67**(1994), 157.
- [ 5 ] Y. Yang, E. Westerweel, C. Zhang et al., *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 694.
- [ 6 ] D. R. Baigen, N. C. Greenham, J. Gruener et al., *Synth. Met.*, **67**(1994), 3.
- [ 7 ] C. Carron, C. R. Acad., *Bulg. Sci.*, **258**(1964), 1458.
- [ 8 ] D. E. Eastman, *Phys. Rev. B*, **2**(1970), 1.
- [ 9 ] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 152.

## 掺铟硅的发光特性及机理 \*

万 钧 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

摘 要 Si 中掺 Er 是利用 Er 离子的发光来制造 Si 基发光二极管的一条途径.文章对掺 Er 的一些基本物理特性,如铟在硅中的电子结构、电学特性以及光致发光和电致发光的机理等,根据目前研究的进展进行了综合介绍.

关键词 硅掺铟,发光二极管,半导体杂质工程

\* 国家自然科学基金资助项目

1998 - 08 - 24 收到初稿,1998 - 09 - 29 修回