

【序】有機電界発光(EL)素子や有機電界効果トランジス(FET)を代表とする有機デバイスにおいては、金属と有機物との接触界面における分子の振舞いを正確に把握することが、そのデバイスの特性・効率を向上させる上で必要不可欠である。これまでこの有機/金属界面に関しては紫外光電子分光(UPS)などの手法を用いた電子構造と電子準位接続に関する研究が主であった<sup>1)</sup>。しかしながら光電子分光では良く配向した試料以外では、界面分子の配向を含めた構造に関する情報を得ることが難しく、また有機物の上に金属を蒸着した系においては『埋もれた界面』に関する情報は殆ど得ることができない。この有機/金属界面における分子構造・分子挙動に対するアプローチとして、我々は界面選択的な非線形分光である和周波発生(SFG)分光を改良し、可視光を波長可変化した two-color SFG を用いて種々の金属と、発光層や電子輸送層に用いられる Alq<sub>3</sub> との接合界面における Alq<sub>3</sub> 分子の挙動についての検討を行った。

【実験】SFGの測定はピコ秒モードロックNd:YAGレーザーを光源とし、AgGaS<sub>2</sub>上でLBO結晶からのOPO/OPAとYAGの基本波の差周波により波長可変の赤外光(4000cm<sup>-1</sup>–1000cm<sup>-1</sup>)を取り出し、もう一台のOPO/OPAから取り出した可視光(420nm–680nm)を試料にそれぞれ50°と70°で入射し、発生したSF光を長波長カットフィルターと分光器を通した後、PMTで検出した<sup>2)</sup>。SFGの測定で偏光はSFG光、可視光、赤外光すべてP偏光で行った。試料は高真空中(~10<sup>-6</sup> Pa)でSi基板もしくはCaF<sub>2</sub>基板に種々の金属(Al、Ag、Au)とAlq<sub>3</sub>をそれぞれ真空蒸着した。Alq<sub>3</sub>は400nm付近に吸収極大(Fig. 1)を有するためSFGの可視励起波長を580nmから420nmの間でSFG測定を行った。また測定は試料を蒸着後真空チャンバーから大気中に取り出したのち、水蒸気の影響による赤外光の強度減少を除くため、窒素雰囲気下で測定を行った。

【結果と考察】 Fig. 2 に Al 蒸着膜上に Alq<sub>3</sub> を 2nm 蒸着した際の two-color SFG スペクトルを示す。可視光励起波長は 420 から 580nm で PPP 偏光の組合せで測定を行った。強度は可視レーザーの出力で規格化した。可視励起光が 450nm より短波長では 1386 cm<sup>-1</sup> (C-N, C-C str., C-H bend)、1504 cm<sup>-1</sup> (C-C str., C-H bend)、1589, 1597, 1612 (C-C str.) cm<sup>-1</sup> などのピークが明瞭に観測されており、2 重共鳴効果によりピーク強度の著しい増加が見られている。スペクトルの fitting により抽出した各々のピーク強度を SF

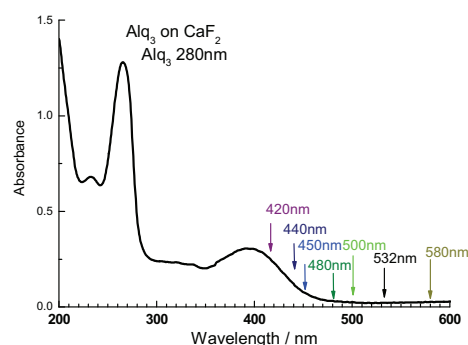


Fig. 1 Absorption spectrum of Alq<sub>3</sub> thin film and the visible wavelength for the SFG measurements.

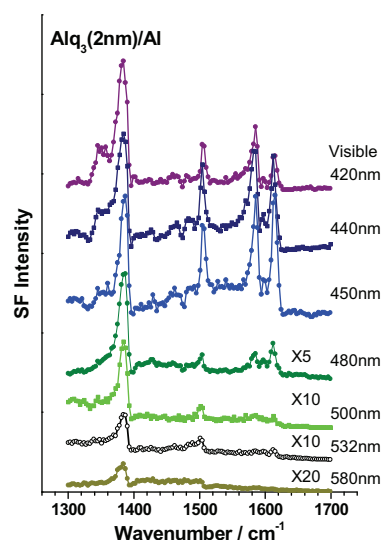


Fig. 2 The two-color SFG spectra of Alq<sub>3</sub>(2nm)/Al.

光の波長に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。Fig. 3 には  $\text{Alq}_3$  薄膜の吸収スペクトルを併せて示してあるが、SFG のピーク強度の増加はこの吸収スペクトルと非常に良い一致を示していることが分かる。ここで、UPS による  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  界面の結果をみると、 $\text{Alq}_3$  の HOMO とフェルミ準位との間に界面の電荷移動に伴う状態が現れることが報告されているが<sup>1,3)</sup>、今回の SFG 測定は試料を大気中に取り出したのちに測定を行っているため、活性な Al が大気中の酸素や水分と反応してしまい、界面固有の電子状態が消失してしまったために、UPS で見られたような界面の電子状態変化は直接観測されず、 $\text{Alq}_3$  自身の 2 重共鳴効果が明瞭にあらわれているものと考えられる。

試料を大気にさらした影響をできるだけ減らし、金属と  $\text{Alq}_3$  との埋もれた界面の構造を検討するために、 $\text{CaF}_2$  基板上に  $\text{Alq}_3$  を真空蒸着し、その上から Al を蒸着した試料について、 $\text{CaF}_2$  側から two-color SFG を測定した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 2 では 1 つのピークであった  $1386\text{cm}^{-1}$  のピークが 2 つに分裂し、可視励起光 490–532nm の波長域でこのピークの位相が変化するなど  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  界面の場合とは明瞭な違いが現れてきているのが分かる。また Fig. 5 に示したピーク強度の波長依存性も Fig. 3 とは異なり  $\text{Alq}_3$  の吸収スペクトルのピークより長波長側にシフトしてくる。さらに  $1600\text{cm}^{-1}$  付近の C-C 伸縮振動の強度が弱くなっているが、長波長側までピーク強度が変化せず、界面での電荷移動に伴う吸収帯構造の変化を反映しているものと考えられるが、分子軌道計算による検討を行った結果、従来提唱されていた Al との反応モデル<sup>4)</sup>ではこれらの変化を十分に説明することはできない。当日は、Al 界面に  $\text{LiF}$  層を挿入した系についても検討を行う予定である。

(1) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 605.

(2) T. Miyamae, Y. Miyata, and H. Kataura, *J. Phys. Chem. C*, in press.; 宮前孝行, 宮田耕充, 片浦弘道, 分子科学討論会 2008, 3D04

(3) T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 3666.

(4) A. Curioni and W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 8216

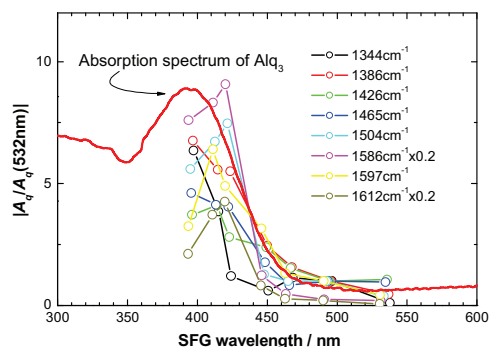


Fig. 3 The peak amplitudes of the  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  interface as a function of the photon energies of the SFG. Solid line shows the absorption spectrum of  $\text{Alq}_3$ .

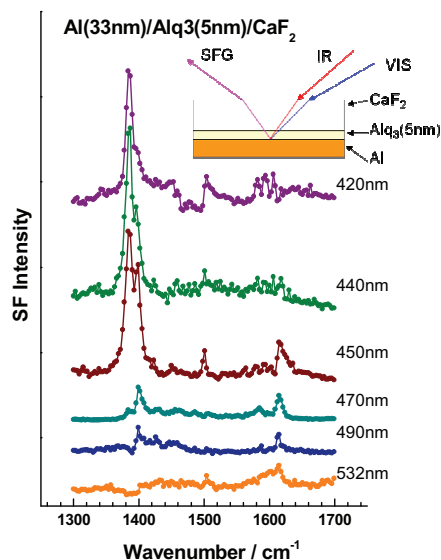


Fig. 4 The two-color SFG spectra of  $\text{CaF}_2/\text{Alq}_3(5\text{nm})/\text{Al}$ .

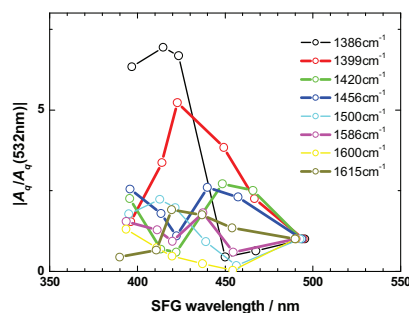


Fig. 5 The peak amplitudes of the  $\text{CaF}_2/\text{Alq}_3/\text{Al}$  interface as a function of the photon energies of the SFG.