

【序】有機電界発光(EL)素子や有機電界効果トランジスタ(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。我々は先回の分子科学討論会にて、有機 EL 界面の挙動を明らかにする手法として two-color SFG が有効であることを示し、Alq<sub>3</sub> と Al 界面及び LiF/Al 界面との挙動の違いを明らかにした[1]。今回は Au 及び Ag 基板と Alq<sub>3</sub> との界面における two-color SFG の測定を行い、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とともに試料にそれぞれ50°と70°で入射した。発生したSF光は長波長カットフィルターとプリズム分光器、グレーティング分光器を通した後、PMTで検出した。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。試料は高真空下(～10<sup>-6</sup> Pa)でSi基板上にAuおよびAg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. 1 に Ag 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。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 では 1386、1400、1460、1504、1567、1589、1600、1612 cm<sup>-1</sup> に Alq<sub>3</sub> 由来のピークが明瞭に観測されており、励起波長によりそれぞれのピーク強度の著しい増加が見られるが、この強度変化は Ag 基板界面のフレネル係数の波長依存性(Fig. 2)では説明することができず、Alq<sub>3</sub> 分子の HOMO から LUMO への遷移と共鳴した 2 重共鳴効果であると結論することができる。ここで 1600cm<sup>-1</sup> 付近の C=C 伸縮振動領域に注目すると、Alq<sub>3</sub>/Ag 界面では 4 本のピークが見られており、しかも 1567cm<sup>-1</sup> のピークは他のピークとは位相が異なっていることがスペクトルからわかる。Alq<sub>3</sub>/Al 界面での SFG の結果やバルクの Alq<sub>3</sub> 厚膜の SFG 測定では、この C=C 伸縮領域に見られるピークは 2 本であり、いずれも quinolate の IR 活性なモードである。今回 Ag 基板上で Extra に見られるピークを同定し、基板との相互作用の影響を詳細に調べるために、まず Alq<sub>3</sub> の膜厚を単分子層程度の 1nm にして励起波長 450nm で測定した結果を Fig. 3 に示す。膜厚 2nm の SFG スペクトルと比較すると、1nm のスペクトルでは 1400cm<sup>-1</sup> と 1597cm<sup>-1</sup> のピークが消失しており、これらのピークが Ag と相互作用していない Alq<sub>3</sub> によるものと考えられる。さらに Ag 基板に予め octadecanethiol を吸着させた後、Alq<sub>3</sub> を蒸着した場合には 1567cm<sup>-1</sup> に見られていた

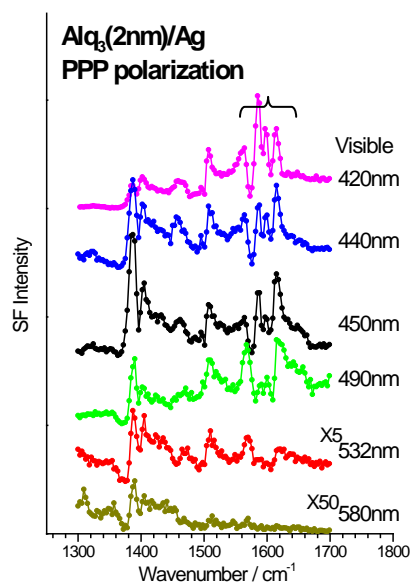


Fig. 1 Ag 蒸着膜上に Alq<sub>3</sub> を 2nm 蒸着した試料の two-color SFG スペクトル.

他と位相の異なるピークは完全に消失し、また  $1597\text{cm}^{-1}$  のピークも見られなくなり、C=C 伸縮の  $\text{Alq}_3$  のピークは酸化された Al 上やバルクの  $\text{Alq}_3$  の SFG スペクトルと同じく 2 本になる。これらの結果から、 $1567\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{Alq}_3$  が Ag と直接接触することで初めて現れるピークであると結論した。このピークについては、Ag 基板から  $\text{Alq}_3$  への界面電荷移動に伴う振電相互作用(interfacial dynamic charge transfer, IDCT)の影響を強く反映したものであると考えられる。こうした界面振電相互作用は Ag 上の  $\text{C}_{60}$  の SFG や[2]、Ag 上の単層カーボンナノチューブの SFG[3]でも見られる現象である。IDCT では、金属基板上に有機分子が強く吸着すると接合界面では分子振動によって基板金属表面で電荷が振動することで垂直方向に向いた分極が誘起され、一方で有機分子の電子状態が一部 hybridization を起こす。この基板表面に誘起された垂直方向の分極と C=C 伸縮がカップリングすることで本来 SFG では見えていなかった Raman 活性な振動モードが SFG 活性となって出現したものと推察することができる。本来の Raman 活性な  $\text{Alq}_3$  のピークは  $1589\text{cm}^{-1}$  に現れるはずであるが、基板と分子間での強い相互作用によりピークが  $22\text{cm}^{-1}$  低波数側にシフトしていることから、基板との界面振電相互作用の存在を強く示唆するものである。

同様なピークは、基板を Au に変えた場合でも見ることができる。Fig. 4 に  $\text{Alq}_3$  を Au 上に蒸着した試料での two-color SFG スペクトルを示す。Au 基板を用いるとスペクトル形状が Ag の場合とは異なって見られるが、これは Au と  $\text{Alq}_3$  由来のピークとの位相差の違いによるものである。また Au は、可視域でフレネル係数が大きく変化し、 $F_{xxz}$  成分の寄与が Ag より強い(Fig. 2)のために、スペクトル形状自身が強い励起波長依存性を示している。 $\text{Alq}_3/\text{Au}$  においても、C=C 伸縮領域には 3 本のピークが観測され、Fig. 3 から  $1586\text{cm}^{-1}$  のピークは他の  $\text{Alq}_3$  由来のピークと異なる励起波長依存性を示していることがわかる。界面振電相互作用により Au 基板界面の分極とカップリングした振動は  $\text{Alq}_3$  の Raman 活性な C=C 伸縮振動であるため、励起波長依存性は界面の最低励起吸収帯への遷移と強く共鳴するはずであり、このピークの励起波長依存性から  $1586\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{Alq}_3/\text{Ag}$  の場合と同様、金属からの界面電荷移動に由来するに伴う振電相互作用によって観測されたモードであると結論付けた。

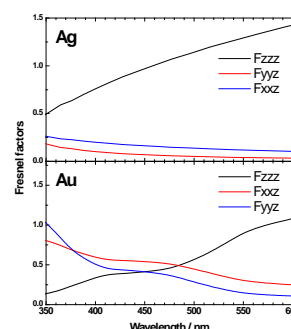


Fig. 2 Ag と Au の Fresnel 係数の波長依存性.

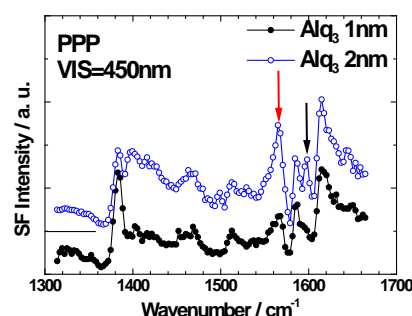


Fig. 3  $\text{Alq}_3/\text{Ag}$  における  $\text{Alq}_3$  の膜厚が 1nm と 2nm での励起波長 450nm の SFG.

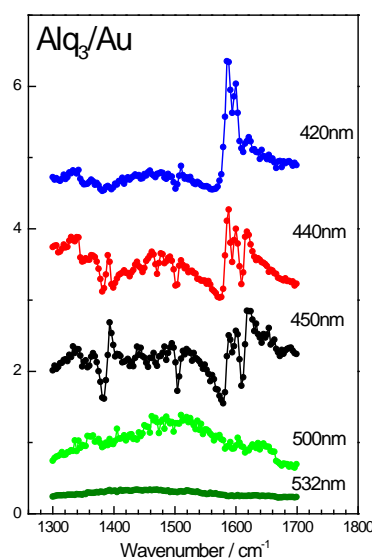


Fig. 4  $\text{Alq}_3/\text{Au}$  の two-color SFG スペクトル.

- [1] 宮前孝行, 野口裕, 石井久夫. 分子科学討論会 2009, 2D13
- [2] Y. Caudano, C. Silien, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, A. Peremans, and P.A. Thiry, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **129** (2003) 139.
- [3] T. Miyamae, Y. Miyata, and H. Kataura, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 15314.