

光第二次高調波発生(SHG)法を用いた Alq₃ 真空蒸着膜における巨大表面電位の研究

(名大院理¹, 名大 VBL², 名大物質国際研・高等研究院³)

木津貴志¹, 松家則孝¹, 坪井一真¹, 林直樹², 金井要¹, 大内幸雄¹, 関一彦³

1. 序

tris (8-hydroxyquinoline) aluminum() Alq₃, (Fig.1) は有機電解発光素子の発光層として用いられる代表的な化合物である。遮光下で Au 基板上に真空蒸着すると、膜厚約 600nm で 30V もの巨大表面電位を形成し、光を照射すると消失することがケルビン法による測定から分かっている¹。この特異な現象に関しては、Alq₃ 分子自体が持つ永久双極子の自発的な配列により巨大表面電位を形成しているという仮説が提唱されている。形成メカニズムについては Alq₃/基板界面の相互作用が双極子の累積構造に影響している可能性が考えられるが、その全体像は不明な点が多い。本研究では表面・界面の分極構造を基板の特性を選ぶことなく調べることのできる光第二次高調波発生(second-harmonic generation : SHG)法を用いて、金属、誘電体、イオン性の基板上に蒸着した Alq₃ 膜を観察し、Alq₃/基板界面が双極子の累積構造に与える影響を第二次高調波(second-harmonic : SH)光強度の膜厚依存性と位相測定から検証した。

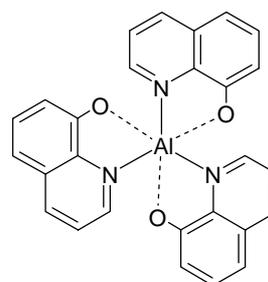


Fig.1 Alq₃ の構造

2. 実験

実験装置の概略は Fig.2 に示す。Alq₃ 膜は 10⁻⁶ Pa 以下の超高真空下で段階的に基板に真空蒸着を行い作成し、SH 光強度の膜厚依存性を測定した。実験は光による外乱を避けるため暗で行い、必要時には Alq₃ の吸収領域外である赤色光の下で目視観察を行った。膜厚は較正を行った水晶振動子で読み取った。SHG 測定の基本光にはフェムト秒パルスレーザー Tsunami (波長 758nm、出力 0.8W、パルス幅 130fs、周波数 82MHz) (Spectra Physics 社) を用いた。石英窓を通じて真空槽内部にレーザー光を導入し、入射角は試料基板法線から 67.5° とした。試料から発生した SH 光(379nm)は石英窓を通じて、大気下の光電子増倍管 (Photomultiplier Tube : PMT) (浜松ホトニクス社 R585S) を用い測定した。位相測定は膜厚依存性の測定と同様に暗で行った。ローカルオシレーターの y-cut quartz を x 軸ステージ上に取り付け、試料からの SH 光が直入射になるように検出側に配置した。x 軸ステージを 5mm 動かすごとに SH 光強度を測定し、SH 光の干渉パターンを得た。同様に測定した Au 基板の結果と比較することで位相差を見積もった。

¹ E.Ito *et al.*, J.Appy.Phy. **92**, 7306 (2002).

3. 結果と考察

Fig.3 に Au(334nm)/Si 上に Alq₃ を蒸着した時の SH 光強度($p_{in}-p_{out}$)の膜厚依存性を示す。蒸着初期(~50nm)まで SH 光強度はやや減少し、その後 250nm 程度まで SH 光強度が増加する現象が観察された。Fig.4 に誘電体基板である熔融石英(SiO₂)基板に Alq₃ を蒸着したときの結果を示す。SiO₂ 基板からの反射が弱いため SH 光強度は非常に弱く Au 基板との比較は難しいが、周期的な変化は見て取れる。続いて自然酸化膜 SiO₂ で覆われており表面は SiO₂ 基板と同様と考えられ、より強い反射が期待できる Si 基板での測定を行った(Fig.5)。基板の誘電率の差により SH 光強度は大きく異なるが、200nm 程度までの変化は Au 基板の結果と類似している。また、位相測定から Alq₃ 薄膜と参照基板の Au 基板との位相差は Au、Si 上いずれにおいても 110° 程度と見積もられた。Si の表面は自然酸化膜 SiO₂ で覆われていることを考慮に入れると、Alq₃/Au 及び Alq₃/SiO₂ 界面は双極子の累積構造に対して同様に作用し、Au・Si 両基板において Alq₃ 薄膜は類似の分極構造を取ると考えられる。発表では、Fitting による解析結果から、定量的な Alq₃ 膜の分極構造についても報告する予定である。

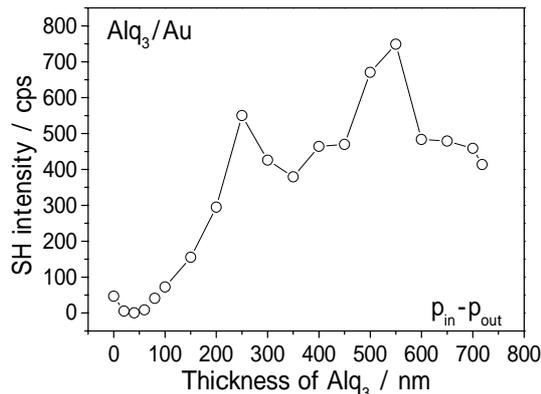


Fig.3 Au 基板での膜厚依存性

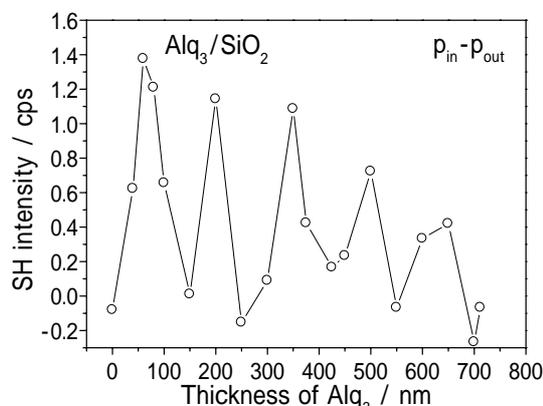


Fig.4 SiO₂ 基板での膜厚依存性

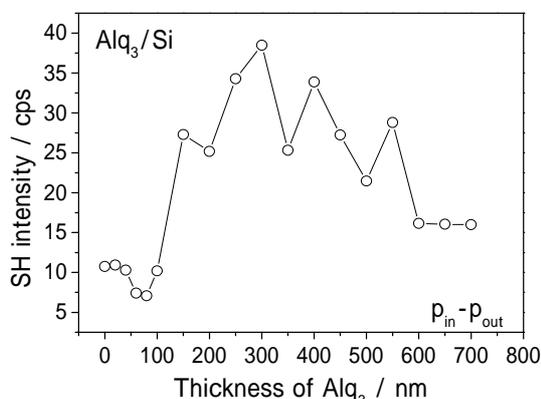


Fig.5 Si 基板での膜厚依存性

