

3P029 NEXAFS 分光でみた金属/ Alq_3 界面の電子構造

(千葉大工¹・東北大通研²・名大院理³・理研フロンティア⁴・山形大工⁵・NCSU⁶・名大物国研⁷) ○横山高博¹, 石井久夫², 松家則孝³, 金井要³, 伊藤英輔⁴, 藤森厚裕⁵, 荒木暢⁶, 大内幸雄³, 奥平幸司¹, 関一彦⁷, 上野信雄¹

【序】近年、有機機能性阻素子の実用化に向けて、有機電界発光(EL)素子に関連した研究が数多くなされている。この素子の動作機構の理解や素子効率向上のためには、金属/有機界面における電子構造を知ることが重要である。このため、光電子分光(PES)等の手法を用いて界面での電子構造の接続や、金属-有機間の相互作用に関する研究がなされてきた。しかし電子が注入される界面で重要な、空準位の電子構造に関する情報は未だ不十分である。そこで、本研究では軟 X 線吸収(NEXAFS)分光法を用い代表的な有機 EL 材料である tris-(8-quinolinol) aluminum (Alq_3) (図 1) と金属(Li,K,Ca,Al,Al/LiF) 界面の電子構造の変化を調べた。また NEXAFS 分光では、内殻から空準位への遷移を観測するため、終状態で生じる内殻励起子によりスペクトルの形状が基底状態の部分空準位状態密度(PDOUS)とは大きく異なる可能性がある。この効果を検討するために計算結果との比較を行い、

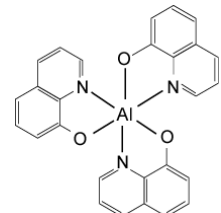


図 1 Alq_3 の分子構造

スペクトルの帰属を行った。【実験】実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学実験施設(PF)の BL-7A、11A で行った。スペクトルは全電子収量法(TEY)とオージェ電子収量法(AEY)で得た。試料はすべて真空蒸着法を用いて作成し、真空度は 3×10^{-6} Pa 以下であった。膜厚は水晶振動子を用いて測定したが、Kは測定できなかったため蒸着量を XPS スペクトルの K2p:C1s 強度比から見積もった。

【結果と考察】はじめに、 Alq_3 の NEXAFS スペクトルの帰属を、内殻励起子効果を考慮に入れた計算手法である GSCF3 プログラム(分子研小杉信博教授提供)を用いた結果と対比することで行った。その結果 N1s、O1s 準位からの遷移に相当する、N K-edge や O K-edge でのスペクトル形状は基底状態の PDOUS とよく似ており、各構造は LUMO や LUMO+1 等への遷移に帰属された。これは、 Alq_3 分子を構成するキノリノール配位子には N と O 原子が 1 つであり、3つの配位子間のエネルギー差が小さいことと関連している。しかし C K-edge では実測のスペクトルは基底状態の PDOUS とは大きく異なっていた。計算結果(下)と測定結果(上)を図 2 に示す。計算結果からは、1) 3 個の配位子間のエネルギー差は非常に小さい、2) 構造 a が各原子上の C1s から LUMO と LUMO+1 への遷移に、b、c、d がそれぞれ、LUMO+2、LUMO+3、 σ^* への遷移に相当することがわかった。この両者のスペクトルの形状

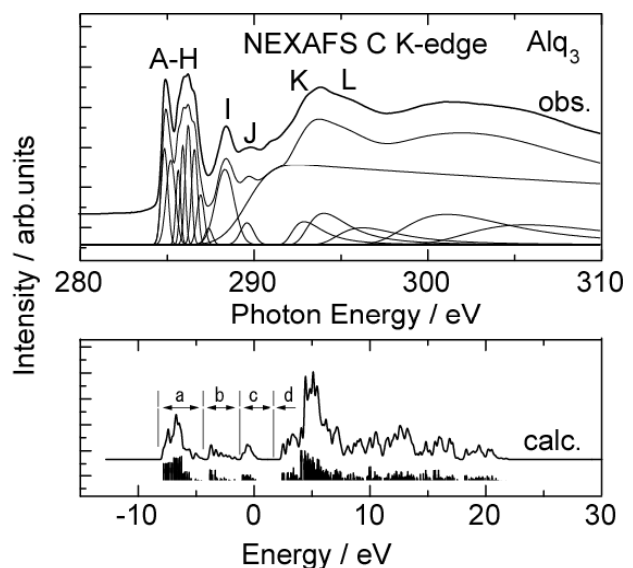


図 2 Alq_3 の NEXAFS スペクトル(C K-edge) 実測(上)と計算結果(下)

は非常によく対応し、詳細な C K 吸収端の構造の帰属を行うことができた。

次に界面で観測された、N K-edge のスペクトル変化を図 3-5 に示す。Alq₃ 上に K を堆積させたときは (図 3) 蒸着量の増加に伴い、LUMO への遷移に相当する構造 A の強度が減少した。これは、K から Alq₃ への電荷移動によるものと考えられる。また同時に、C (LUMO+2)、D (LUMO+3) の強度にも変化が生じている。この現象はこれまでに提案されているような単純な電荷移動モデルのみでは説明できない。そこで K:Alq₃=1:1 の化合物に対し電子構造を計算した結果、K4p と Alq₃ の LUMO+2、LUMO+3 の軌道間に生じた混成が、NEXAFS スペクトルの強度変化の原因として考えられることがわかった。Li/Alq₃ でも同様な傾向であった。

Al/Alq₃ 界面では(図 4) Al の蒸着量増加に伴い、構造 A の強度が減少した。これは電荷移動に伴うものと考えられる。しかし、C や D の強度の減少は、K-Alq₃ の時とは異なり、1:1 の化合物を仮定した計算結果では説明できなかった。このことはこの界面で生じた相互作用が、単純に 1:1 を仮定した化合物ではないことを示している。

さらに 0.5nm の LiF を Alq₃ 上に堆積させた場合には(図 5)、A の強度は変化しないがスペクトル全体がブロードになった。このことは、LiF と Alq₃ 間には電荷移動とは異なる何らかの相互作用が存在していることをしめしている。さらにこの上に Al を積層した時は、構造 A の強度の減少と、構造 C、D の強度比の変化を生じ、Al/Alq₃、K/Alq₃ 界面とは異なっていることがわかった。このことは、実デバイスにおいて LiF 層が、これまでに提唱されているような、Li ドープや、Al-Alq₃ 間の反応の抑制といった単純な現象のみでは無いことを示唆している。

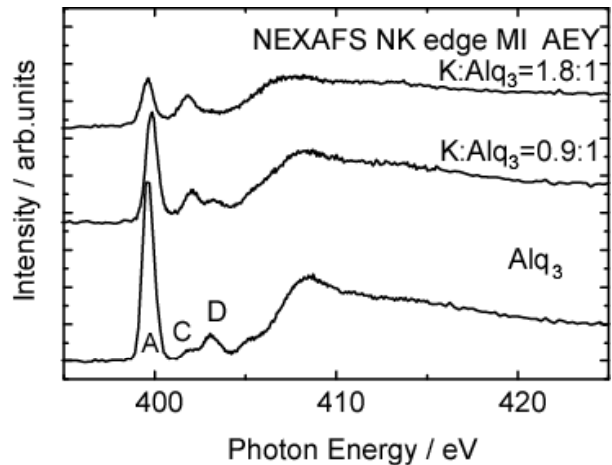


図 3 K/Alq₃ 界面の NEXAFS スペクトル

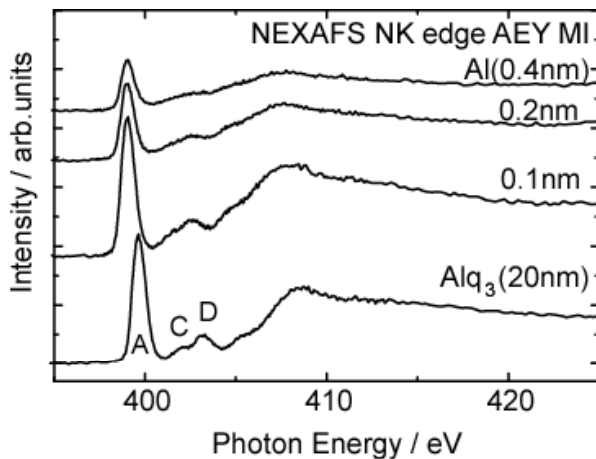


図 4 Al/Alq₃ 界面の NEXAFS スペクトル

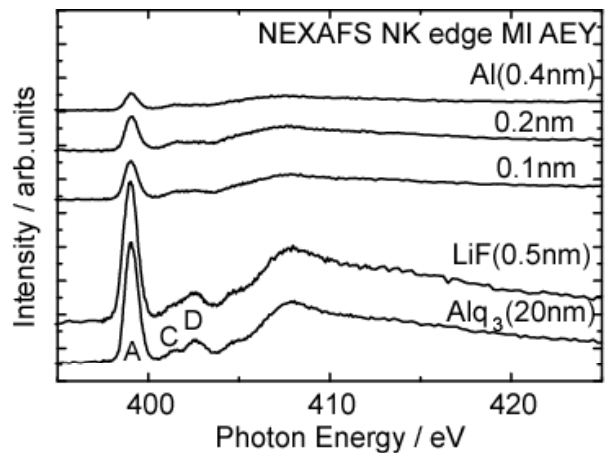


図 5 Al/LiF/Alq₃ 界面の NEXAFS スペクトル