

2008年3月

金属表面上のトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムの吸着構造と電子状態

物質系専攻 66112 片山 覚嗣

指導教員：高木 紀明(准教授)

キーワード：有機・金属界面、Alq₃、HREELS、STM、STS、アニオン準位

1. 背景

近年、有機分子を用いた電子デバイスや光電気デバイス、例えば有機 EL(OLED)が応用への可能性から注目されている。この有機デバイスの動作原理を解明し、デバイス特性を改善するためには、有機分子/金属電極の界面での吸着構造や電子状態を明らかにすることが重要である。金属のバンド構造と有機分子の分子軌道の相対的なエネルギー配置や界面の構造は界面での電荷移動に大きく関わる。特に、カチオン準位(HOMO)、アニオン準位(LUMO)は、それぞれ電荷輸送に直接関わる準位であり、それらの準位と電極のフェルミエネルギー差は、電荷注入のエネルギー障壁としてキーとなるパラメーターである。カチオン準位は、光電子分光により比較的容易に調べられるため様々な分子について報告がある。その一方で、アニオン準位の測定は難しいため研究例は少ない。そのため、アニオン準位のエネルギーは分子のイオン化エネルギーと光励起による HOMO-LUMO 間の電子遷移エネルギーから見積もられてきた。この光学ギャップの終状態は励起子が分子内に残るために、励起子の束縛エネルギーの分だけ、アニオン準位とカチオン準位の差である輸送ギャップより小さくなるという問題がある[1]。

走査トンネル顕微鏡(STM)および走査トンネル分光法(STS)は金属電極上の分子の吸着構造や電子状態の研究をするうえで非常に有効な手段である。特に、STS では電子は STM 探針から分子へ注入されアニオン準位を通るため励起子の束縛状態の影響を受けず、分子の電子状態を調べることができる。

トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq₃)(Fig. 1)は、有機 EL デバイス材料として多くの分子が合成された中でも最もよく研究されている分子の一つで、電子輸送層や発光層として用いられる[2]。しかし、そのアニオン準位はほとんど調べられていない。本研究では、STM や STS を用いて Au(111)、Ag(111)、Al(111)表面上の Alq₃ の吸着構造と電子状態について調べた。

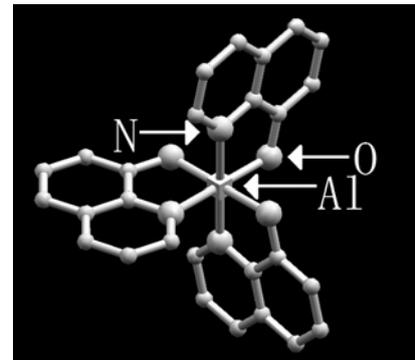


Fig. 1 Alq₃ の構造モデル(H 原子は省略).

2. 実験方法

実験は 2 つの超高真空装置を用いて行った。一つは高分解能電子エネルギー損失法(HREELS)のための電子分光器を装備しており、もう一つは低温 STM を装備している。両装置とも真空度は 3×10^{-10} Torr 以下である。電極として Au(111)、Ag(111)、Al(111)単結晶を用い、その表面をアルゴンイオンスパッタリングとアニーリングを繰り返すことで清浄化した。Alq₃(純度 99.995%)は 440K に加熱して昇華させ、室温の試料へ真空蒸着した。STM・STS 測定では液体ヘリウムを用いて試料を 6K に冷却して行った。また、STS 測定ではロックインアンプを用いて微分コンダクタンス dI/dV を得た。

3. 結果と考察

Fig. 2 は、Au(111)清浄表面と Au(111)に Alq₃を蒸着した表面で測定した HREELS スペクトルである。蒸着時間を増やすにつれて、損失ピークの強度が大きくなった。特に、760 cm⁻¹と 810cm⁻¹に大きなピークが見られた。固体での Alq₃の振動エネルギー[3]と比較すると、この二つのピークは CH の面外変角振動と同定される。損失ピークの入射電子エネルギーとの依存性や角度分布から、この二つのモードは主に双極子散乱によって励起されていることがわかった。双極子散乱は動的双極子モーメントが表面垂直方向である振動モードを選択的に励起するので、面外変角振動が強く見えたことは、Alq₃のキノリンが表面と平行になるように吸着しているといえる。Al(111)表面上の Alq₃の安定な吸着構造について行われた第一原理計算の結果[4]と同様の吸着をしていると示唆される。

Au(111)表面上の Alq₃についてより詳しく調べるために STM による測定を行った。Fig. 3 は典型的な Au(111)表面上の Alq₃の STM 像である。Alq₃はステップサイトとヘリングボーン構造の屈曲点に吸着している。Alq₃の STM 像はバイアス依存を見せ、試料電圧 (V_s) |V_s| < 1.0V の範囲では、はっきりとした像が得られなかった。また、探針-分子間の相互作用によって分子がホッピングする様子も観察された。これらの結果から、Alq₃由来の局所状態密度(LDOS)がフェルミエネルギー近傍で非常に小さいことや Au(111)表面と Alq₃分子の相互作用が弱いことが示唆される。

他の金属表面での吸着状態と比較するために Ag(111)表面上でも STM 測定を行った(Fig. 4)。吸着量が少ないときには、分子はステップサイトへ優先的に吸着しテラスではほとんど吸着していなかった(Fig.4)。Ag(111)表面でもステップサイトが安定であることがわかる。また、Au(111)表面と同様のバイアス依存が観測された。|V_s| > 1.5V では、像がはっきり見えたが、|V_s| < 1.0V ではぼやけて見えた。また、同じ範囲を|V_s| < 1.0V で繰り返し測定すると初めはステップに吸着した Alq₃がテラスへ移動するのが観察された。これも Alq₃と Ag(111)表面の相互作用が弱いことを反映していると考えられる。

電子状態を調べるために Alq₃分子の STS 測定を行った(Fig. 5)。清浄表面上でのスペクトルに特徴的な構造が見られない一方で、Alq₃単分子上では+2.3V にピークが現れた。フェルミエネルギーからこのピークまで他のピークが見られないので、このピークはアニオン準位と考えられる。Ag 薄膜上でのカチオン準位の研究[5]と光学ギャップ(3.2eV)からアニオン準位を見積もると+1.2V となり。実験結果と大きく異なる。これは、光学ギャップによる見積りが励起子効果に大きく影響され、正しいアニオン準位のエネルギーを見積るには不適切であることを示している。

さらにカソード電極としてよく使われるアルミニウムの(111)面でも STM、STS 測定を行った。Al(111)表面上でも Alq₃はステップサイトに優先的に吸着した(Fig.6)。また、STM 像のバイアス依存も同様に観測された。フェルミエネルギー近傍はアニオン準位とカチオン準位の間で LDOS が小さいためと考えられる。測定中に探針によって分子が動くことは少なく、Alq₃と Al(111)表面の

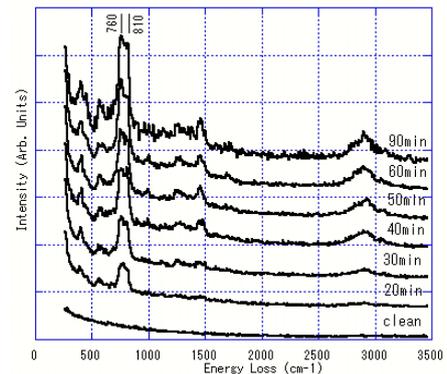


Fig. 2 Au(111)での Alq₃の HREELS スペクトル

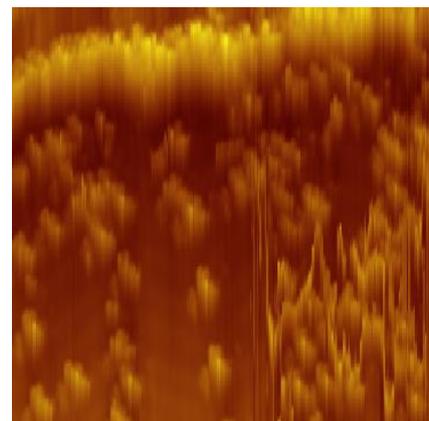


Fig. 3 Ag(111)表面での Alq₃の STM 像 (V_s = 2.0V, I = 8pA)

相互作用が Au(111)表面や Ag(111)表面との相互作用に比べて大きいことが示唆される。STS スペクトルでは、+1.7V にアニオン準位が観測された(Fig. 7)。

STS から得られた Ag(111)表面と Al(111)表面上の Alq₃ のアニオン準位を、レーザー光電子分光[6] から得られた Au(111)表面と Cu(111)表面上の Alq₃ のアニオン準位と合わせて整理した(Fig. 8)。アニオン準位のカソード電極の仕事関数に対してのプロットは、金属/有機分子の界面(Fig. 9)で真空準位差 $\Delta=0$ とする共通真空準位モデルで考えると傾きが 1 の直線に乗るが、この考え方は実験結果と異なる。このことから界面での双極子により発生する真空準位差を考える必要がある。また、カチオン準位の研究から、真空準位差がカソード電極の仕事関数によって変化することが知られており[7]、低い仕事関数を持つ電極に対してはほぼ一定のカチオン準位を示す[5]。この現象はフェルミエネルギーのピン止めと呼ばれている。本研究により初めてアニオン準位においてもこの現象が観測された。

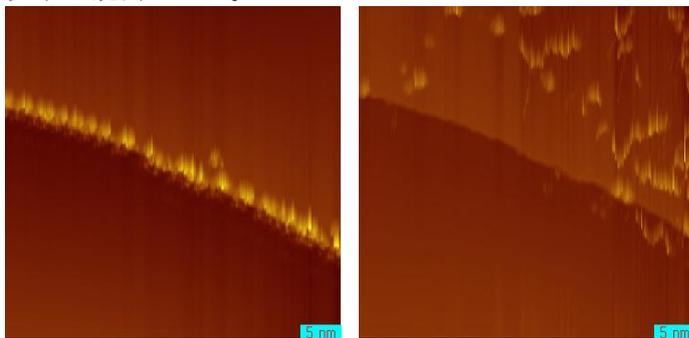


Fig. 4 Ag(111)表面での Alq₃ の STM 像 ($V_s = -2.0V$, $I = 228pA$)

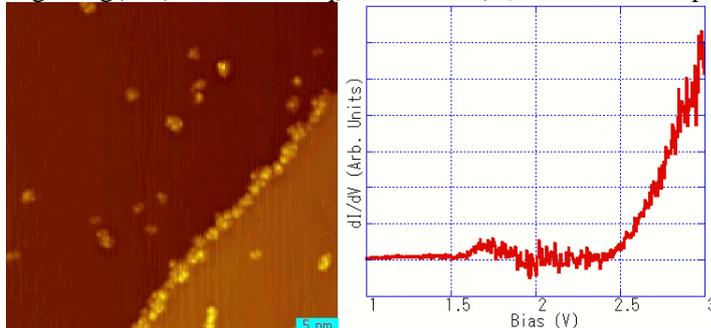


Fig. 6 Al(111)表面での Alq₃ の STM 像. ($V_s = 1.0V$, $I = 99pA$)

Fig. 7 Al(111)表面での Alq₃ の STS スペクトル

【参考文献】

- [1] I. G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. **327**(2000)181.
- [2] C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. **51**(1987)913.
- [3] X. M. Ding et al., Phys. Rev. B **60**(1999)13291.
- [4] S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Chem.Phys.Lett. **420**(2006)523.
- [5] J. X. Tang et al., Chem. Phys. Lett. **396**(2004)92.
- [6] Daisuke Ino et al., Phys. Rev. B **71**(2005)115427.
- [7] Hisao Ishii et al., Adv. Mater. **11**(1999)605.

【論文・学会発表】

- 1. 第 48 回真空に関する連合講演会 2007 年 11 月 片山覚嗣 他
- 2. CREST-Nanolink joint international workshop on “Electron transport through a linked molecule in nano-scale” 2007 年 8 月 小原道昭、片山覚嗣 他

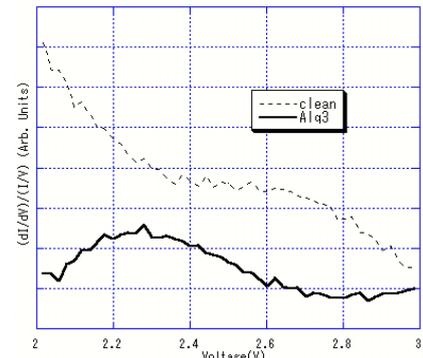


Fig.5 Ag(111)と Alq₃ の STS スペクトル

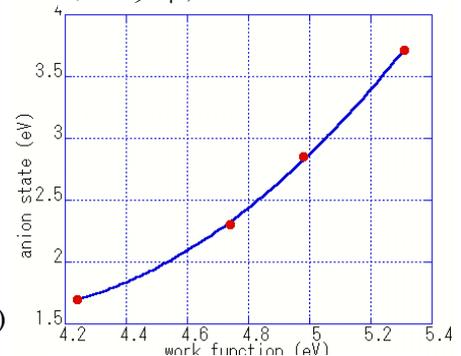


Fig. 8 アニオン準位と電極の仕事関数

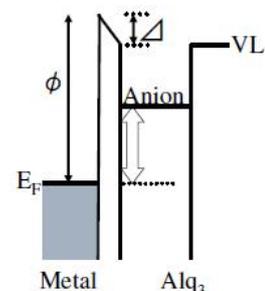


Fig. 9 分子・電極界面でのエネルギー図