



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 1, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.1.015>

NEXAFS 분광법에 의한 Alq₃/Ba과 Alq₃/Au의 계면에서의 전자 천이에 관한 연구

임수용, 주성후, 양재웅*

대진대학교 신소재공학과

A Study on the Electron Transfer at the Alq₃/Ba and Alq₃/Au Interfaces by NEXAFS Spectroscopy

Su yong Lim, Sung Hoo Ju, Jae Woong Yang*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Daejin University,
Pocheon 487-711, Korea

(Received February 10, 2012 ; revised February 27, 2012 ; accepted February 28, 2012)

Abstract

Tris(8-quinolinolato)aluminum(III); Alq₃ has been frequently used as an electron transporting layer in organic light-emitting diodes. Either Ba with a low work function or Au with a high work function was deposited on Alq₃ layer in vacuum. And then, the behaviors of electron transition at the Alq₃/Ba and Alq₃/Au interfaces were investigated by using the near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. In the each interface, the energy levels of unoccupied orbitals were assigned as π^* (LUMO, LUMO+1, LUMO+2 and LUMO+3) and σ^* . And the relative intensities of these peaks were investigated. In an oxygen atom composing Alq₃ molecule, the relative intensities for a transition from K-edge to LUMO+2 were largely increased as Ba coverage (Θ_{Ba} , 2.7 eV) with a low work function was in-situ sequentially increased on Alq₃ layer. In contrast, the relative intensities for the LUMO+2 peak were reduced as Au coverage (Θ_{Au} , 5.1 eV) with a high work function were increased on Alq₃ layer. This means that the electron transition by photon in oxygen atom which consists in the unoccupied orbitals in Alq₃ molecule, largely depends on work function of a metal. Meanwhile, in the case of electron transition in a carbon atom, as Θ_{Ba} was increased on Alq₃, the relative intensity from K-edge to π_1^* (LUMO and LUMO+1) was slightly decreased, and from K-edge to π_2^* (LUMO+2 and LUMO+3) was somewhat increased. This rising of the energy state from π_1^* to π_2^* exhibits that electrons provided by Ba would contribute to the process of electron transition in the Alq₃/Ba interfaces. As shown in above observation, the analyses of NEXAFS spectra in each interface could be important as a basic data to understand the process of electron transition by photon in pure organic materials.

Keywords: NEXAFS spectroscopy, OLED, Electronic structure, Electron transfer, Alq₃/Ba, Alq₃/Au

1. 서 론

최근에 유기전계 발광소자(organic light emitting diode, OLED)는 스마트폰 및 TV와 같은 능동형 표시소자에 활용되면서 소·중형급에 상용화가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 1987년에 Tang과 Van Slyke가 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III); Alq₃를 이용한

혁신적인 유기전계 발광소자를 발표한 이후로, Alq₃는 유기전계 발광소자에서 전자 수송층과 녹색 발광층으로 자주 사용되는 단분자 재료이다^{2,3)}. 또한, q₃Al(q=8-퀴놀리놀라토 리간드; Al=알루미늄), q₂AlOR(OR=아릴록시 및 알콕사이드 리간드)⁴⁾ 및 q₂AlOAlq₂⁵⁾와 같은 Alq₃ 구조에 기초한 다양한 유도체들이 밴드갭의 변형, 물질의 열적 특성 향상 및 소자의 효율 향상 등의 목적으로 개발되어 왔다.

유기전계 발광소자를 구성하는 전극/유기물 계면

*Corresponding author. E-mail : jwyang@daejin.ac.kr

에서 전자 구조(electronic structure)의 분석은 소자의 구동특성을 향상하는데 핵심 요소기술인 전하주입에 대한 메카니즘을 이해하는데 중요하다. 다양한 양극/유기물 계면에서 점유된 전자준위에 대한 많은 자외선 전자분광법(ultraviolet photoemission spectroscopy)에 대한 연구가 문헌상에 보고되고⁶⁾ 있으나 음극/유기물 계면에서 비점유 전자준위에 대한 연구는 많이 보고되지 않고 있다. 가까운 끝머리 엑스선 흡수 미세구조(near edge x-ray absorption fine structure; NEXAFS) 스펙트럼의 분석은 입사광에 의한 핵심 준위로부터 비점유 전자준위로 전자 천이에 대한 정보를 추적할 수 있는 효율적인 분석 방법이다⁷⁻⁹⁾. 음극/유기물 계면에서의 전자주입에 대한 에너지장벽(Φ_c)은 음극과 유기물의 페르미 준위가 고정(pinning)될 때 유기물의 최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 준위와 페르미 준위 사이의 에너지 차이로 정의된다. Φ_c 는 수식 (1)과 같이 유기재료의 특정 원자 끝머리 NEXAFS 스펙트럼의 전자 천이와 특정 원자의 엑스선 전자방출 스펙트럼(x-ray photoemission spectrum)에서 E_B 를 통해 측정될 수 있다¹⁰⁾. 단, 이러한 특정 원자의 전자천이 과정 중에 핵심 들뜸 효과에 의한 에너지 차이는 보정되어야 한다⁸⁾.

$$\Phi_c = X(E_{C \rightarrow LUMO}) - E_B \quad (1)$$

여기서 $X(E_{C \rightarrow LUMO})$ 는 어떤 특정 원자의 핵심 준위 끝머리로부터 LUMO 준위까지 전자천이 에너지이고 E_B 는 어떤 특정 원자의 핵심 준위 끝머리로부터 페르미 에너지까지 방출되는 결합에너지로 정의된다.

본 연구에서는 OLED의 전자 수송층으로 흔히 사용되는 순수한 Alq_3 의 박막 위에 바륨(Ba) 또는 금(Au)을 열증발 증착에 의해 형성한 후 각각의 계면에서 탄소 및 산소원자의 K 끝머리에서 LUMO로 흡수된 NEXAFS 스펙트럼의 분석을 실시하였다. 또한, 금속의 증착두께의 변화에 따른 Alq_3/Ba 및 Alq_3/Au 각 계면의 NEXAFS 스펙트럼 분석을 통해서 비점유 궤도에서 에너지 준위의 할당 및 각 준위로의 광에 의한 상대적인 전자 천이의 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

Alq_3/Ba 및 Alq_3/Au 계면에서의 전자 구조가 포항가속기의 4B1 빔라인에서 NEXAFS 스펙트럼을 통해서 조사되었다. 모든 측정과 증착은 약 5×10^{-10} Torr의 분석 챔버와 약 5×10^{-8} Torr의 샘플증착 챔

버로 구성된 초고진공 시스템(ultrahigh vacuum system)에서 수행되었다. 전자 구조의 계면분석에서 사용된 모든 샘플은 실리콘(100) 웨이퍼 위에서 연속적인 열증발 증착법을 사용하여 in-situ로 제작되었으며 모든 두께는 수정 진동자 저울(quartz-crystal microbalance)로 검량된 증착막 두께 측정기(thickness monitor)에 의해서 결정되었다. 또한, 10 nm 두께의 Alq_3 샘플에서 산소원자 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼의 첫번째 피크의 재현성을 통해서 충전효과(charging effect)가 없다는 것을 확인하였다. NEXAFS 분석에 있어서 입사되는 광에너지와 샘플 사이의 각도는 20, 45 및 90도로 변화를 주었으며 탄소원자의 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼 에너지는 270~320 eV의 범위에서 그리고 산소원자의 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼은 520~560 eV의 범위에서 분석을 수행하였다

3. 결과 및 고찰

NEXAFS 스펙트럼은 핵심 준위(core level)인 초기 상태(initial state)로부터 비점유 궤도 준위(vacant state)인 최종 준위(final state)로 전자가 천이되는 정보를 제공하며 이러한 전자의 천이과정은 전자의 환경과 핵심 들뜸 현상(core-excitonic effect)⁸⁾과 같은 변화에 의존한다. 순수한 Alq_3 박막과 비교한 M/Alq_3 ($M=Ba$ 또는 Au) 계면에서의 전자 천이는 NEXAFS 스펙트럼에 의해서 조사될 수 있으며 Alq_3 분자는 Al-O 결합과 Al-N 결합을 포함한 구조로서 Alq_3 분자의 붕괴(decomposition)에 대한 정보는 Al-N 배위결합의 해리(breaking)보다는 Al-O 이온결합의 해리가 직접적인 원인을 제공한다. 따라서 질소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼보다는 산소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼의 분석이 Alq_3 분자의 붕괴 반응에 대한 중요한 단서를 제공할 수 있다.

탄소 및 산소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼의 해석은 PDOUS(partial density of unoccupied states)의 전자 천이효과를 설명하는 이론적인 계산에 의해 설명될 수 있으며 Curioni 및 공동연구자들은 DFT(density functional theory)에 기초한 이론적인 계산과 NEXAFS 측정 데이터를 사용하여 Alq_3 분자의 비점유 궤도의 전자 구조를 조사했다⁷⁾. 또한, 그들은 Alq_3 를 구성하는 탄소, 산소, 질소 및 알루미늄 등의 서로 다른 원자들의 PDOS(projected density of states)에서 각 준위의 밀도를 분해함으로써 π^* (π 전자 천이와 관련된 비점유 궤도)의 에너지 준위를 각각 이론적으로 조사했다. LUMO, LUMO+1, LUMO+2 및 LUMO+3 준위로 대표되는 π^* 의 분자

모델은 이들 계산에 의해 할당되었으며 PDOS 이론에 의해 순수한 Alq₃ 분자에 있어서 π*의 각 원자로부터 천이된 전자 스펙트럼들을 해석하였으며 그 결과, 첫째로 탄소 원자들은 K 핵심준위로부터 비점유 궤도 준위로 고르게 분포하여 천이되며, 둘째로 산소 원자들은 K 핵심준위로부터 LUMO 또는 LUMO+2 준위로만 천이된다는 사실을 알 수 있었다. 또한, PDOS 피크의 강도에 있어서 LUMO+2 준위는 LUMO 준위보다도 더 강한 피크강도를 보여주며 이것은 산소 핵심준위로부터 LUMO 준위보다는 LUMO+2 준위에서 더 큰 전자 천이에 기여한다는 것을 의미한다⁶⁾. 따라서, 이들 기초 이론을 바탕으로 음극 금속의 증착두께의 변화에 따른 Alq₃/Ba 및 Alq₃/Au 각 계면의 NEXAFS 스펙트럼 분석을 통해서 서로 다른 음극과 Alq₃ 사이에 형성된 계면에서의 상대적인 전자 천이의 특성을 조사하였다.

그림 1은 10 nm 두께의 Alq₃ 박막 위에 바륨의 도포량(Θ_{Ba})이 0에서부터 0.4 nm까지 증가될 때의 탄소 K 끝머리에서의 NEXAFS 스펙트럼을 보여준다. 전자가 탄소 K 끝머리로부터 비점유 궤도 준위로 천이될 때, 순수한 Alq₃ 박막의 NEXAFS 스펙트럼은 대략 285.5 eV의 약한 어깨 피크, 286.7 eV의 강한 피크, 288.7 eV 강한 피크 및 289.7 eV의 약한 어깨 피크를 보여주며 이들 피크들은 LUMO, LUMO+1, LUMO+2 및 LUMO+3 준위들로의 전자 천이를 각각 나타내며 π₁* 및 π₂*의 비점유 에너지

준위는 LUMO+1과 LUMO 및 LUMO+2와 LUMO+3의 에너지 준위들을 각각 나타낸다. 한편, 295.5 eV에서의 피크는 탄소 K 끝머리로부터 수많은 σ*(σ 전자 천이와 관련된 비점유 궤도 준위들)로의 전자 천이를 나타낸다. Alq₃ 분자는 세계의 8-퀴놀리노라토 리간드와 분자 중심에 알루미늄 원자로 구성되며 Alq₃ 비점유 분자궤도는 8-퀴놀리노라토 리간드에서 유도된 π*와 σ*를 포함한다.

그림 1 내에 표시된 삽도는 바륨의 증착 두께에 따른 탄소 K 끝머리의 NEXAFS 스펙트럼에서 무차원함수로 표시되는 Iπ₁*/Iσ* 및 Iπ₂*/Iσ*의 상대적인 피크 강도의 변화를 보여준다. Alq₃ 분자의 각 비점유 에너지 준위들로 천이된 전자의 상대적인 수는 바륨의 페르미 준위로부터 제공되는 전자에 의해서도 영향을 받을 수 있는데 NEXAFS 스펙트럼에서 이들 상대적인 피크 강도를 비교하기 위해서 각 원자의 K 끝머리 핵심준위 궤도의 위치는 항상 같은 위치에 있어야만 비교가 가능하다는 가정이 따른다. 또한, 이들 천이되는 전자의 외부환경은 측정 전에 같은 위치를 유지하고 있어야만 한다. Θ_{Ba}이 0부터 0.4 nm로 증가됨에 따라서 Iπ₁*/Iσ*의 피크의 상대적인 강도는 16%까지 감소되었으나 Iπ₂*/Iσ* 피크의 상대적인 강도는 11%까지 증가되었다. 이것은 Alq₃ 분자에 있어서 바닥상태에서의 전자 천이가 LUMO와 LUMO+1보다는 LUMO+2와 LUMO+3의 준위에서 증가된다는 것을 의미한다. 한편, 낮은 일함수를 지닌 Alq₃/금속 계면에서 E_B와 Φ_c가 모두 낮아짐이 문헌상에 보고되어왔다⁶⁾. 식 (1)에 낮은 E_B와 낮은 Φ_c의 값을 대입하면 X(E_{C→LUMO})의 전자 천이와 관련된 π₁* 및 π₂*의 에너지 준위들은 순수한 Alq₃의 동일한 에너지 준위들과 비교할 때 더 낮아진다는 것을 의미한다. 따라서 이들 광에 의한 탄소 K 끝머리로부터 전자 천이현상은 Θ_{Ba}이 증가함에 따라서 Ba으로부터 제공되는 전자들의 영향으로 인하여 Alq₃/Ba 계면의 페르미 준위가 낮아지게 되어 쉽게 Alq₃ 라디칼 음이온을 형성할 수 있다.

그림 2는 10 nm 두께의 Alq₃ 박막 위에 Θ_{Ba}이 0부터 0.4 nm까지 증가될 때, 산소 K 끝머리에서 NEXAFS 스펙트럼을 보여준다. 대략 533.4 eV에서 어깨 피크와 강한 피크는 산소 K 끝머리로부터 π* 궤도에서 LUMO(약한 어깨 피크) 준위와 LUMO+2 준위에 각각 할당되며 538.6 eV의 피크는 수많은 σ* 궤도의 전자 천이에 할당된다. 산소 원자의 NEXAFS 스펙트럼은 LUMO+1 그리고 LUMO+3 준위로는 피크가 관찰되지 않았으며 이들 피크들의 할당은 문헌상에 보고된 PDOS 계산결과와 비교할

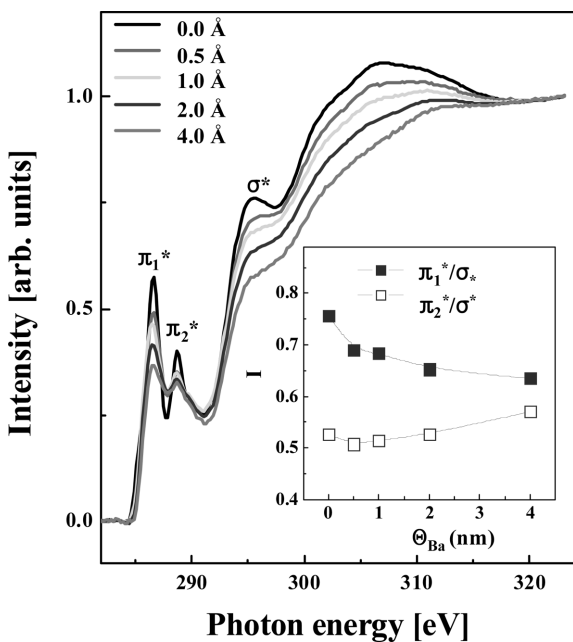


Fig. 1. NEXAFS spectra at C K-edge as Θ_{Ba} on Alq₃ is increased from 0 to 0.4 nm. The inset shows ratios for Iπ₁*/Iσ* and Iπ₂*/Iσ* as a function of Θ_{Ba} on Alq₃.

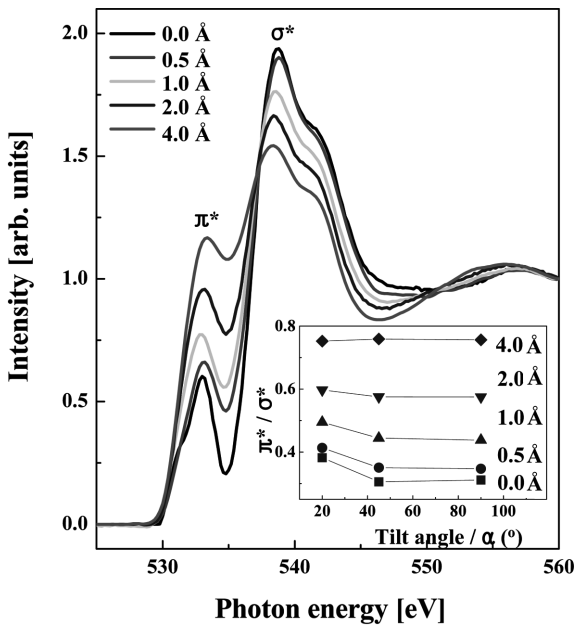


Fig. 2. NEXAFS spectra at O K-edge as Θ_{Ba} on Alq_3 is increased from 0 to 0.4 nm. The inset shows ratios for π^*/σ^* and π^*/σ^* as a function of the tilt angle ($^\circ$), at Θ_{Ba} from 0 to 0.4 nm on Alq_3 .

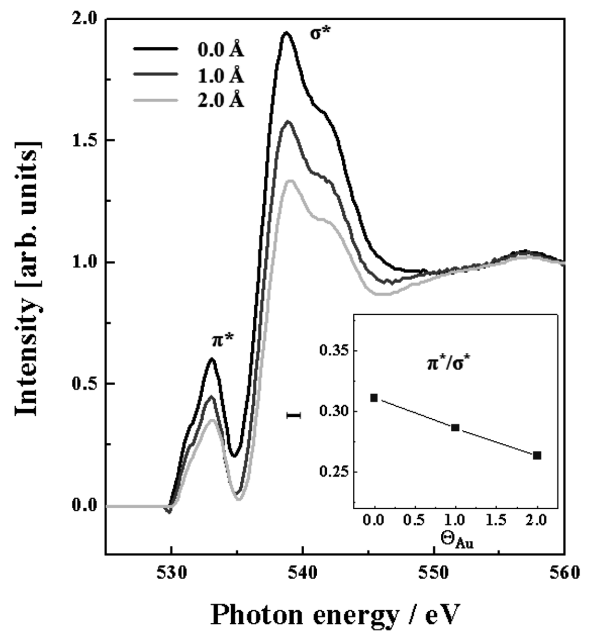


Fig. 3. NEXAFS spectra at O K-edge as Θ_{Au} on Alq_3 is deposited from 0 to 0.2 nm. The inset shows the relative ratio for π^*/σ^* as a function of Θ_{Au} .

때 잘 일치한다⁷⁾.

그림 2 내에 표시된 삽도는 산소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼에서 Alq_3 박막 위에 Θ_{Ba} 이 변화될 때 전자 천이의 효과를 나타낸 그림이다. Alq_3 를 구성하는 산소 원자에 Ba이 제공하는 전자로부터 전자 천이 기여도를 π^*/σ^* 피크 강도로 표시하였으며 Θ_{Ba} 이 증가됨에 따라 강도가 증가함을 알 수 있으며 σ^* 로의 전자 천이와 비교할 때, LUMO 및 LUMO+2로 대응되는 π^* 로의 전자 천이가 증가되었다. 90도의 입사각도에서 Θ_{Ba} 가 0.4 nm일 때 순수한 Alq_3 박막과 비교할 때 π^*/σ^* 피크강도의 비율은 2.4배쯤 크게 증가하였다. 이것은 산소 원자와 관련된 전자 천이 양이 순수한 Alq_3 박막보다 Ba-on- Alq_3 계면에서 크게 증가됨을 의미한다. 그림 1에서 보여준 결과와 유사하게 식 (1)에 낮은 E_B 와 낮은 Φ_c 의 값을 대입하면 산소 K 끝머리로부터 π^* 로의 전자 천이와 관련된 에너지 준위들이 순수한 Alq_3 의 동일한 에너지 준위들보다 낮아진다는 것을 의미한다. 한편, 바륨이 반응성이 큰 금속이므로 Alq_3 박막 위에 Θ_{Ba} 가 증가됨에 따라 Alq_3 분자와 바륨 간에 파괴적인 화학반응으로 인하여 소자의 구동특성이 감소할 수도 있다. 또한, 산소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼에서 입사광의 각도를 20, 45 및 90도로 각각 변화했을 때 입사광의 각도에 따른 피크의 강도변화는 미세한 것으로 보아 Alq_3 분자가 무정형 구조라는 것을 알 수 있다.

그림 3은 10 nm 두께의 Alq_3 박막 위에 금이 증착될 때 산소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼에서 전자 천이의 변화를 보여준다. 그림 3 내에 표시한 삽도는 Θ_{Au} 이 증가됨에 따라 $\pi^*(533.2 \text{ eV})/\sigma^*(538.8 \text{ eV})$ 피크 강도의 비율이 비록 미세하지만 상대적으로 감소되는 경향을 나타낸 그림이다. 이것은 금과 같은 높은 일함수를 가진 금속이 Alq_3 와 계면을 형성할 때 Alq_3 분자를 구성하는 산소원자의 K 끝머리로부터의 π^* 비점유 분자궤도의 전자 천이의 양이 순수한 Alq_3 의 동일한 전자 천이보다 감소된다는 것을 나타낸다. 한편, Au/ Alq_3 계면의 페르미 준위는 순수한 Alq_3 박막보다 높아짐이 문헌 상에 보고되고 있다⁶⁾. Au/ Alq_3 계면에서 높은 E_B 와 높은 Φ_c 의 값을 식 (1)에 대입하면 산소 K 끝머리로부터 π^* 로의 전자 천이와 관련된 에너지 준위들이 순수한 Alq_3 의 동일한 에너지 준위들보다 높아진다는 것을 의미한다. 이와 같이 전자 천이에 영향을 주는 Θ_{Ba} 과 Θ_{Au} 의 경향은 자외선 방출 스펙트럼에서 금속의 일함수에 따른 Φ_c 의 특성과 유사하다⁶⁾.

한편, NEXAFS 스펙트럼에서 핵심 준위와 같은 초기상태에서 비점유 전자 준위와 같은 마지막 상태로의 전자 천이에 관한 정보는 유기전계 발광소자, 유기 박막트랜지스터 및 유기 태양전지와 같은 유기 반도체에서 금속/유기물 계면의 특성을 이해하고 설계하는데 중요한 기초 자료로 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

NEXAFS 스펙트럼은 핵심 준위로부터 비점유 분자궤도의 전자 천이에 관한 정보를 제공하기 때문에 유기물/금속 계면의 전자 구조를 연구하는데 중요한 수단이 된다. 바륨의 증착두께가 0 nm부터 0.4 nm까지 증가됨에 따라서 Ba-on-Alq₃ 계면의 산소원자 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼은 Alq₃의 π^* / σ^* 로의 전자 천이에 있어서 상대적으로 큰 증가를 보여줬다. 이것은 낮은 일함수를 지닌 바륨이 제공하는 전자들이 전자 천이 과정에 관여하는 것은 물론 전자 천이와 관련된 비점유 에너지 준위들이 낮아지는 결과를 초래한다. 반면에 Au-on-Alq₃ 계면의 산소 K 끝머리 NEXAFS 스펙트럼에서 π^* / σ^* 로의 전자 천이는 금의 증착 두께가 증가됨에 따라서 상대적으로 감소하였다. 또한, 이들 전자 천이 관련된 비점유 에너지 준위들은 순수한 Alq₃의 동일한 에너지 준위들과 비교할 때 높아지는 결과를 보여줬다. 이러한 금속/유기물 계면에서 광에 의한 전자 천이의 효과를 조사하는 것은 유기전계 발광소자에서 효율을 향상하는데 중요한 기초 자료가 될 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 2011년도 대전대학교 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. Parthasarathy, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2128.
2. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 917.
3. V. Bulovic, G. Gu, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature (London)*, 380 (1996) 29.
4. J. Kido, Y. Lizumi, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2721.
5. F. Papadimitrakopoulos, X.-M. Zhang, D. I. Thomsen III, K. A. Higginson, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1363.
6. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 605.
7. A. Curioni, W. Andreoni, R. Treusch, F. J. Himpsel, E. Haskal, P. Seidler, C. Heske, S. Kakar, T. van Buuren, L. J. Terminello, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 1575.
8. T. Yokoyama, H. Ishii, N. Matsuie, K. Kanai, E. Ito, A. Fujimori, T. Araki, Y. Ouchi, K. Seki, *Synth. Metals*, 252 (2005) 277.
9. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, 2nd edition, Springer Series in Surface Sciences Vol.25, Springer (1992) 82.
10. P. Pérez-Dieste, A. Tamai, T. Greber, S. G. Chiuzbaian, L. Patthey, *Surf. Sci.*, 602 (2008) 1928.