

# 多層型有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価:

## *m*-MTDATA/PBD 系のエキサイプレックス発光

梅田 孝男\*、原 道寛\*、金田 賢志\*\*、中条 圭吾\*\*\*、土田 皓太郎\*\*、  
笠原 郁織\*\*\*、景山 弘\*\*\*\*、城田 靖彦\*

## Fabrication and Performance of Multilayer Organic Electroluminescent Devices: Exciplex Emission in the *m*-MTDATA/PBD System

Takao UMEDA\*, Michihiro HARA\*, Kenji KANEDA\*\*, Keigo CYUJO\*\*\*, Kotaro TSUCHIDA\*\*, Ikuo KASAHARA, Hiroshi KAGEYAMA\*\*\*, Yasuhiko SHIROTA\*

A double layer organic electroluminescent device consisting of a hole-transporting material, 4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine (*m*-MTDATA) and an electron-transporting material, 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), sandwiched between the ITO and LiF/Al electrodes, emitted green light at low drive voltage. The green emission is attributed to the one originating from an exciplex formed at the solid interface between PBD and *m*-MTDATA. The emission color was tuned from green to yellow with an increase in the drive voltage.

### 1. 緒言

面発光、高画質、高速応答性などの特徴を有する有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、液晶ディスプレイに続く、次世代のフラットパネルディスプレイあるいは照明用光源として期待されている。すでに、iriver 社製アクティブマトリクス式有機 EL 携帯オーディオ Clix2、sony 社製 11 インチ有機 EL テレビ、pioneer 社製フルカラー有機 EL ディスプレイ搭載カーオーディオ Carrozzeria DEH-P810X などが市場にでている。有機 EL 素子は、このような工学的応用面からのみならず、基礎面からも注目を集め、活発な研究開発が行われてきた。素子の高性能化の観点から、発光層のみからなる単層型素子よりも正孔輸送層、電子輸送層、電荷ブロッキング層などを積層した多層型有機 EL 素子が一般に用いられている<sup>1-3</sup>。このような多層型有機 EL 素子においては、電子供与性の正孔輸送層と電子受容性の電子輸送層との界面で電荷移動相互作用によるエキサイプレックスの生成が認められる場合がある<sup>1,3,4</sup>。

有機 EL 素子用低分子系材料として、均一な薄膜を形成するアモルファス分子材料が広く用いられている<sup>3</sup>。粒界のない均一な薄膜を形成するアモルファス分子材料は、固相界面における相互作用の研究においても適している<sup>1,3</sup>。

有機 EL 素子におけるエキサイプレックスの生成は、正孔輸送材料と電子輸送材料の組み合わせに依存して白色発光を含めた多色発光を可能にするとともに、印加電圧の制御により発光色のチューニングを可能にする点で興味もたれる。これまでに、いくつかの正孔輸送層性アモルファス分子材料と電子輸送性アモルファス分子材料との組み合わせによるエキサイプレックスからの EL が観測されており、多色発光、白色発光、発光メカニズム等についての報告がなされている<sup>4-37</sup>。強い電子供与性を有する正孔輸送材料、4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(*m*-MTDATA) (最高被占分子軌道: HOMO 5.1 eV, 最低空分子軌道: LUMO 1.9 eV)<sup>2</sup>は、トリス(8-キノリレート)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)<sup>4,12</sup>、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)<sup>11</sup>、2-(ビフェニル-4-イル)-5-(4-*tert*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)<sup>13</sup>、1,3,5-トリス(*N*-フェニルベンジイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBI)<sup>36</sup>などの電子輸送性材料と固相/固相界面でエキサイプレックスを生成することが報告されている。

\*環境・生命未来工学科 \*\*応用理化学専攻学生 \*\*\*環境・生命未来工学科学学生 \*\*\*\*大阪大学大学院工学研究科

当研究室では、正孔輸送材料として *m*-MTDATA、電子輸送性発光材料として Alq<sub>3</sub> を用いた有機 EL 素子における固相/固相界面でのエキサイプレックス発光を確認するとともに、両者の共蒸着による混合層を挿入することにより、エキサイプレックス発光の寄与が増大することを明らかにしている<sup>39</sup>。また、印加電圧の制御により、同一デバイスで発光色を黄色と緑色に変えることができることを確認し、エキサイプレックスの利用は、印加電圧の制御による発光色のチューニングを可能にするデバイスを実現する手法となることを示した<sup>39</sup>。

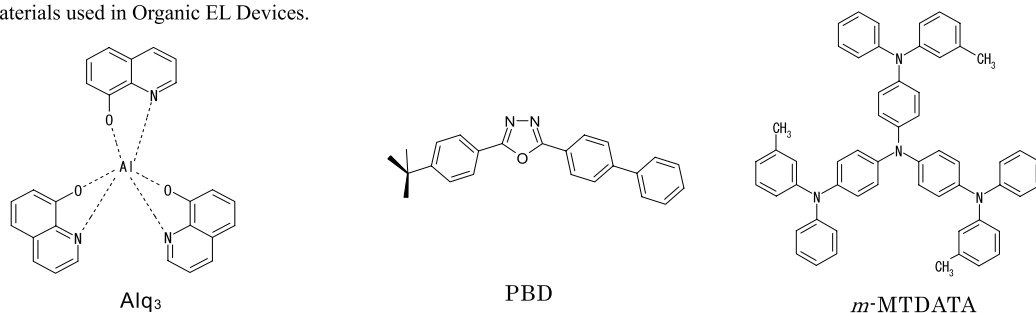
本研究では、電子輸送層材料 Alq<sub>3</sub> (HOMO 5.8 eV, LUMO 3.2 eV) の代わりに、HOMO および LUMO レベルの異なる電子輸送材料 PBD (HOMO 6.1 eV, LUMO 2.4 eV) を用いて、有機 EL 素子を作製し、Alq<sub>3</sub> を用いた系と比較し、エキサイプレックス発光とそのメカニズムについて検討した。

## 2. 有機 EL 素子の作製と評価

### 2.1 材料

Alq<sub>3</sub> と PBD は、それぞれ、市販品（東京化成工業（株）、株式会社オージェック社）を用いた。*m*-MTDATA は、既報に従って合成し、精製した<sup>38</sup>。Al および LiF は、それぞれ、市販品（（株）ニラコ）、和光純薬工業（株））を用いた。ITO (Indium Tin Oxide) ガラス基板は、三容真空工業社製 (1500 Å ± 200 Å、15 Ω / cm<sup>2</sup>) を用いた。Alq<sub>3</sub>、PBD および *m*-MTDATA の構造式を Chart 1 に示す。

Chart 1. Materials used in Organic EL Devices.



### 2.2 粉体でのフォトルミネッセンス(PL)の測定

THF 溶液中で *m*-MTDATA と Alq<sub>3</sub> あるいは PBD のモル比 1 : 1 に調整し、それぞれをスピコート装置にセットしたスライドガラスの上に数滴ずつ滴下後（スピコート条件：700 rpm、5 sec）、溶媒を蒸発させ、スライドガラス上に析出した粉末を集めて固体測定用セルに入れ、蛍光分光光度計（Perkin Elmer 社製、LS 55）を用いて、PL スペクトルの測定を行った。

### 2.3 デバイスの作製

ULVAC 社製小型高真空蒸着装置 (VPC-260FA) に電極および基板受け台を取り付け、また、同時蒸着ができるように、後述の仕切り板を取り付けたものを使用して、真空蒸着法により有機 EL 素子を作製した。膜厚の測定には ULVAC 社製 膜厚センサー (5.000 MHz) を用い、2 種の膜厚を測定できるように 2 台取り付けした<sup>39</sup>。

10 cm × 10 cm の ITO ガラス基板から 29 mm × 30 mm の基板を数枚切り分け、それぞれにエッチングを行い、その後、中性洗剤、超音波（日本理化学機械（株）製 超音波洗浄器 NU-100 使用）、アセトン蒸気で順次洗浄し、最後に Senjyu 社製 UV ランプ (VX-200HK002) を用いて 5 分間光照射した。

有機材料および電極の成膜用マスクは、厚み 0.2 mm のステンレス板をレーザー加工し、有機膜蒸着用と金属膜蒸

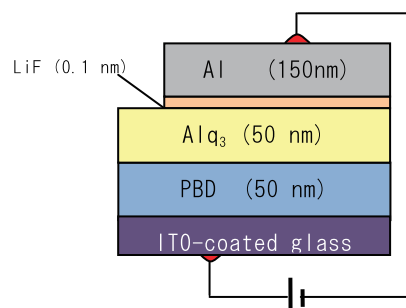


Figure 1. Structure of device, ITO (150 nm) / *m*-MTDATA (50 nm) / PBD (50 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (150 nm).

着用 (99 mm×22 mm) の 2 枚を作製した<sup>39</sup>。共蒸着実験において、ひとつのボートから蒸発した試料蒸気はそのボートと対極にある膜厚センサーに届かないようにするため、また、蒸着の際の輻射熱が隣のボートに伝わるのを防ぐために、仕切り板を設置して、精密な蒸着を行えるようにした。

*m*-MTDATA、Alq<sub>3</sub>、PBD はタンタルボート、LiF および Al はタングステンバスケットにそれぞれ入れ、装置に装着した。仕切り板、基板受け台、成膜用マスク、ITO ガラス基板を取り付け、真空度が  $2.0 \times 10^{-5}$  Torr 以下になるように排気した。膜圧センサーは、水冷した。

洗浄処理を行った ITO ガラス基板上に、 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$  Torr 真空下で、正孔輸送層として *m*-MTDATA を  $0.1 \sim 0.2$  nm s<sup>-1</sup> の速度で蒸着し(膜厚:50 nm)、30 分経過後、電子輸送層として PBD を同様な速度で蒸着し(膜厚 50 nm)、その後、同一真空下で成膜用マスクを手動により有機膜用から金属膜用に変え、LiF を蒸着し(膜厚 0.1 nm)、30 分経過後に Al を蒸着して(膜厚 150 nm)、素子を作製した。素子の構造を Figure 1 に示す。

## 2.4 デバイス評価

電圧-電流測定には直流電圧電流源モニター(Advantest 社製、B-74-1266)を使用し、輝度の測定には輝度計 (コニカミノルタ社製、LS-100) を用いた。蛍光スペクトルは、蛍光分光光度計 (Perkin Elmer 社製、LS 55) を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 印加電圧による発光色の変化

ITO (150 nm)/*m*-MTDATA (50 nm) /Alq<sub>3</sub>(50 nm) /LiF (0.1 nm) /Al (150 nm) 素子は、低い印加電圧 (4 ~ 6 V) のときには黄色の発光を示し、印加電圧を高くするにしたがって、緑色発光を示した<sup>39</sup>。*m*-MTDATA と Alq<sub>3</sub> の混合層を挿入した ITO (150 nm) / *m*-MTDATA (45 nm) / *m*-MTDATA (5 nm) + Alq<sub>3</sub> (5 nm) / Alq<sub>3</sub> (45 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (150 nm) 素子では、混合層を挿入しない素子よりもより鮮やかな黄色発光を示し、印加電圧の増大とともに緑色発光を示した<sup>39</sup>。

一方、Alq<sub>3</sub> を PBD に変えた ITO(150 nm)/*m*-MTDATA (50 nm) /PBD(50 nm) /LiF(0.1 nm) /Al(150 nm)素子は、電圧を印加することにより緑色発光を示し、印加電圧が増加すると共に、黄色発光を示した (Figure 2)。後述するように、Alq<sub>3</sub> 単独の蛍光は緑色、*m*-MTDATA および PBD 単独の蛍光はそれぞれ青色、青紫色であり、Alq<sub>3</sub> を用いた系での黄色 EL および PBD を用いた系での緑色 EL は、*m*-MTDATA/Alq<sub>3</sub> 固相界面および *m*-MTDATA/ PBD 固相界面における電荷移動相互作用に基づくエキサイプレックスからの発光に帰属される。



Figure 2. Emissions from ITO / *m*-MTDATA / PBD / LiF / Al device at 6 V (left) and 15 V (right).

### 3.2 PL スペクトルの測定

*m*-MTDATA および Alq<sub>3</sub> 単独の粉末および *m*-MTDATA と Alq<sub>3</sub> をモル比 1 対 1 で混合した粉末の PL スペクトルを測定した結果を Figure 3 に示す。*m*-MTDATA 単独および Alq<sub>3</sub> 単独の粉末をそれぞれ、励起波長 328 nm および 393 nm で励起した場合、

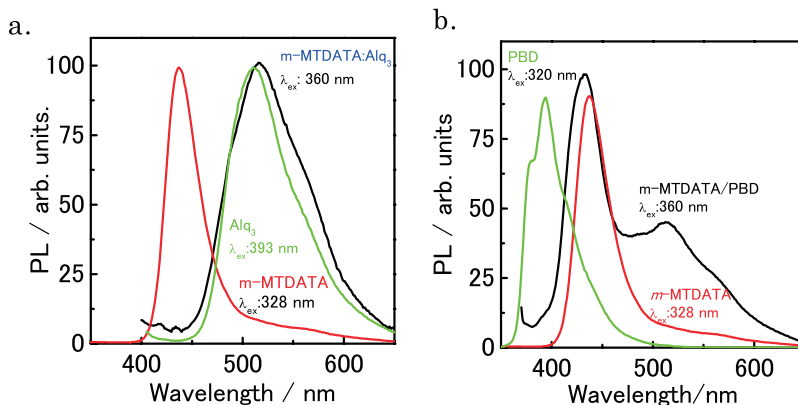


Figure 3. PL spectra of a) *m*-MTDATA and Alq<sub>3</sub>, and b) *m*-MTDATA and PBD.

発光極大波長がそれぞれ 370 nm および 520 nm に観測された。これらは、それぞれ、*m*-MTDATA および Alq<sub>3</sub> の蛍光である。これに対し、*m*-MTDATA と Alq<sub>3</sub> をモル比 1 対 1 で混合した粉末を励起波長 360 nm で励起した場合、520 nm に極大と 570 nm 付近にショルダーが観測された。これは、Alq<sub>3</sub> の蛍光スペクトルと *m*-MTDATA/Alq<sub>3</sub> の固相界面で生成したエキサイプレックスからの発光が重なっていると考えられる。

次に、PBD を励起波長 320 nm で励起した場合、波長 370 nm に極大を示す発光が観測され、PBD の蛍光と帰属された。*m*-MTDATA と PBD をモル比 1 対 1 で混合した粉末に、励起波長 360 nm で励起すると、425 nm と 520 nm 付近に蛍光極大が観測された。ここで、425 nm 付近に極大を有する蛍光は、*m*-MTDATA の蛍光に帰属され、525 nm 付近に極大を示す新しい蛍光は、*m*-MTDATA と PBD のどちらの蛍光でもなく、*m*-MTDATA と PBD の固相界面での相互作用によるエキサイプレックスからの発光であると考えられる。

ここで、*m*-MTDATA/Alq<sub>3</sub> 系と *m*-MTDATA/PBD 系の PL スペクトルを比較すると、*m*-MTDATA/PBD 系の方がエキサイプレックス発光を顕著に示すことがわかった。これは、*m*-MTDATA/PBD 系のエキサイプレックス発光の波長が各成分分子の蛍光スペクトルの波長と大きく異なっていることに基づく。それぞれの系におけるエキサイプレックスの生成の容易さならびに生成したエキサイプレックス発光の量子収率に差があることにも起因していると考えられる。有機 EL デバイスにおいても、同様な現象が観測されることが予想される。より予想される、吸収能や各材料分子の吸収スペクトルからも後者の方が優れていることが示唆される。

### 3.3 EL スペクトルの測定

ITO(150nm)/*m*-MTDATA (50 nm) /Alq<sub>3</sub>(50 nm) /LiF(0.1 nm) /Al(150 nm) 素子は、低い印加電圧 (4~6 V) のときには 521 nm に極大、570 nm 付近にショルダーをもつ発光を示し、印加電圧を高くするにしたがって、ショルダーが観測されにくくなった<sup>39</sup>。521 nm に極大を示す発光および 570 nm 付近にショルダーとして現れる発光は、それぞれ、Alq<sub>3</sub> からの発光と *m*-MTDATA 層と Alq<sub>3</sub> 層との界面で形成されるエキサイプレックスからの発光に帰属された。この結果は

PL スペクトル(Figure 3a)の結果からも支持される<sup>39</sup>。この素子の最高輝度は、印加電圧 9 V において 3944 cd m<sup>-2</sup> を示した。同様に、ITO(150 nm) / *m*-MTDATA (45 nm) / *m*-MTDATA (5 nm) + Alq<sub>3</sub> (5 nm) / Alq<sub>3</sub> (45 nm) / LiF(0.1 nm) / Al(150 nm) 素子においても、530 nm の蛍光極大と 570 nm 付近にショルダーを示し、

エキサイプレックスからの発光がより顕著に示された。印加電圧を高くするに、したがって、ショルダーが観測されにくくなった。この素子の最高輝度は印加電圧 9 V において 2663 cd m<sup>-2</sup> を示した。

本研究で作製した ITO(150 nm)/*m*-MTDATA (50 nm) /PBD(50 nm) /LiF(0.1 nm) /Al(150 nm) 素子は、印加電圧が低い時は 520 nm に発光極大を示し、430 nm 付近にショルダーを示した。また、印加電圧を高くすると 430 nm 付近の発光が 520 nm のそれに比べて、相対的に大きくなることが示された。この結果は、PL スペクトルの結果と一致し、520 nm の新しい発光は、*m*-MTDATA と PBD の固相界面で生じたエキサイプレックスからの発光に起因すると考えられる。高印加電圧が高いときには、エキサイプレックス発光 (520 nm) と *m*-MTDATA の励起状態からの発光 (425 nm) が同時に観測された。この素子の最

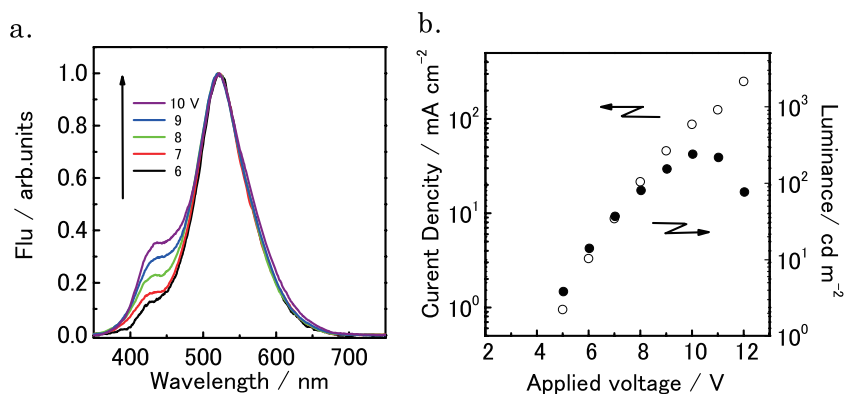


Figure 4. a) EL spectra and b) *I-V-L* characteristics of device ITO(150 nm)/*m*-MTDATA (50 nm) /PBD(50 nm) /LiF(0.1 nm) /Al(150 nm).

高輝度は  $269 \text{ cdm}^{-2}$  であった。この素子の輝度が、 $\text{Alq}_3$  系のその 10 分の 1 であることは、PBD 系の方が発光量子収率の低いエキサイプレックスを生成しやすいことが示唆される。

### 3.4 $m$ -MTDATA系有機EL素子におけるエキサイプレックス生成のメカニズム

電極の仕事関数および  $m$ -MTDATA、 $\text{Alq}_3$ 、PBD の HOMO/LUMO エネルギーレベルを Figure 5 に示す。 $m$ -MTDATA/ $\text{Alq}_3$  系において、 $\text{Alq}_3$  層から正孔輸送層への電子注入のエネルギー障壁は、正孔輸送層から  $\text{Alq}_3$  層への正孔注入のエネルギー障壁よりも  $\sim 0.5$

eV 高い。したがって、 $\text{Alq}_3$  層内での正孔と電子の再結合により  $\text{Alq}_3$  の電子的励起一重項状態が生成し、 $\text{Alq}_3$  の励起一重項状態と正孔輸送層  $m$ -MTDATA の基底状態との相互作用によりエキサイプレックスが生成すると考えられる。 $\text{Alq}_3$  からの蛍光が同時に観測されることは、このメカニズムを裏付けている。エキサイプレックスは固相界面でのみ生成するので、印加電圧が低い場合により顕著に観測され、印加電圧が高くなると、励起状態が生成する層のバルクからの発光の寄与が相対的に増大し、発光のカラーチューニングが認められることになる。

一方、 $m$ -MTDATA/PBD 系では、PBD 層から正孔輸送層への電子注入のエネルギー障壁は、正孔輸送層から PBD 層への正孔注入のエネルギー障壁よりも  $\sim 0.5 \text{ eV}$  低い。したがって、正孔輸送層である  $m$ -MTDATA 層内で正孔と電子の再結合が起こって  $m$ -MTDATA の電子的励起一重項状態が生成し、 $m$ -MTDATA の電子的励起一重項状態と電子輸送層 PBD の基底状態との相互作用によりエキサイプレックスが生成すると推察される。 $m$ -MTDATA からの蛍光が同時に観測されることは、このメカニズムを支持している。

## 4. まとめ

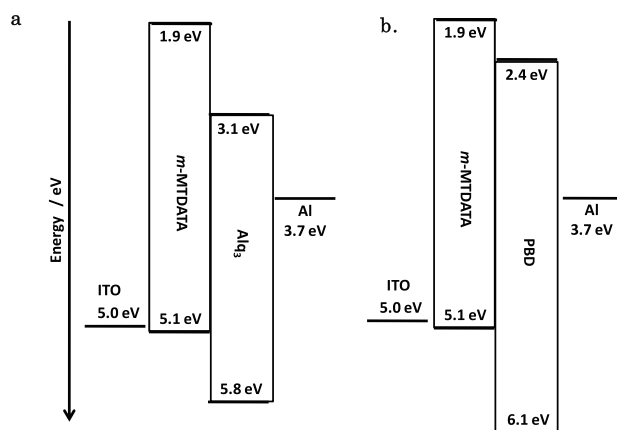
$m$ -MTDATA/PBD 系の有機EL素子においては、 $m$ -MTDATA/ $\text{Alq}_3$  系にくらべてエキサイプレックスがより顕著に観測された。また、印加電圧を制御することにより、同一デバイスで発光色を緑色から黄緑色に変えることができることを確認し、エキサイプレックスの利用は、印加電圧の制御による発光色のチューニングを可能にするデバイスを実現する手法となることを示した。

## 謝辞

本研究は、福井工業大学オープン・リサーチ・センターの補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

## References

- (1) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
- (2) Shirota, Y.; Kuwabara, Y.; Inada, H.; Wakimoto, T.; Nakada, H.; Yonemoto, Y.; Kawami, S.; Imai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807-9.
- (3) Shirota, Y., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25; **2005**, *15*, 75-93.
- (4) Itano, K.; Ogawa, H.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 636-638.
- (5) Ogawa, H.; Okuda, R.; Shirota, Y. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998**, *67*, 599-602.
- (6) Ogawa, H., Okuda, R. Shirota, Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, 315,187.
- (7) Noda, T.; Ogawa, H.; Shirota, Y. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 283-285.



**Figure 5.** Relative Energy diagrams for electrodes and organic materials in ITO(150 nm) /  $m$ -MTDATA (50 nm) /  $\text{Alq}_3$ (50 nm) / LiF(0.1 nm) / Al(150 nm), and b) ITO(150 nm)/ $m$ -MTDATA (50 nm) /PBD(50 nm) /LiF(0.1 nm) /Al(150 nm).



- (8) Shirota, Y.; Noda, T.; Ogawa, H. *Proc. SPIE* **1999**, *3797*, 158-169.
- (9) Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Mazzeo, M.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 560-562.
- (10) Tian, W. J.; Wu, F.; Zhang, L. Q.; Zhang, B. W.; Cao, Y. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1725-1726.
- (11) Shirota, Y.; Kinoshita, M.; Okumoto, K. *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 203-210.
- (12) Hong, Z. R.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Li, W. L.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2878-2880.
- (13) Cocchi, M.; Virgili, D.; Giro, G.; Fattori, V.; Di Marco, P.; Kalinowski, J.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2401-2403.
- (14) Chan, L.-H.; Lee, R.-H.; Hsieh, C.-F.; Yeh, H.-C.; Chen, C.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6469-6479.
- (15) Cha, S. W.; Jin, J.-I. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 479-484.
- (16) Palilis, L. C.; Makinen, A. J.; Uchida, M.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2209-2211.
- (17) Palilis, L. C.; Murata, H.; Uchida, M.; Kafafi, Z. H. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 113-121.
- (18) Palilis, L. C.; Makinen, A. J.; Murata, H.; Uchida, M.; Kafafi, Z. H. *Proc. SPIE* **2003**, *4800*, 256-270.
- (19) Del Cano, T.; Antonio de Saja, J.; Aroca, R. F. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 347-353.
- (20) Domercq, B.; Grasso, C.; Maldonado, J.-L.; Halik, M.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8647-8651.
- (21) Qiu, C.; Chen, H.; Wong, M.; Kwok, H. S. *Synth. Met.* **2004**, *140*, 101-104.
- (22) Cheng, G.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Liu, S.; Xie, Z.; Xia, H.; Hanif, M.; Ma, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 013506/1-013506/3.
- (23) Choy, W. C. H.; Hui, K. N.; Liang, Y. J.; Tong, K. L.; So, S. K.; Leung, L. M.; Xiang, N. J.; Gong, M. *Proc. SPIE* **2005**, *5937*, 59371L/1-59371L/10.
- (24) Chen, S.; Wu, Z.; Zhao, Y.; Li, C.; Hou, J.; Liu, S. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 111-117.
- (25) Li, M.; Li, W.; Chen, L.; Kong, Z.; Chu, B.; Li, B.; Hu, Z.; Zhang, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 091108/1-091108/3.
- (26) Wang, D. Y.; Li, W. L.; Chu, B.; Liang, C. J.; Hong, Z. R.; Li, M. T.; Wei, H. Z.; Xin, Q.; Niu, J. H.; Xu, J. B. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 024506/1-024506/6.
- (27) Li, G.; Kim, C. H.; Zhou, Z.; Shinar, J.; Okumoto, K.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 253505/1-253505/3.
- (28) Wei, H.; Li, W.; Li, M.; Su, W.; Xin, Q.; Niu, J.; Zhang, Z.; Hu, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2204-2208.
- (29) Yoon, Y. B.; Bang, H. S.; Kim, T. W.; Kim, J. H.; Seo, J. H.; Kim, Y. K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *459*, 3-10.
- (30) Kim, Y.; Moon, B.; Ha, C.-S. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 064511/1-064511/6.
- (31) Xiang, N. J.; Lee, T. H.; Gong, M. L.; Tong, K. L.; So, S. K.; Leung, L. M. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 270-275.
- (32) Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Williams, J. A. G. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19*, 4000-4005.
- (33) Shinar, J.; Shinar, R.; Zhou, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 749-756.
- (34) Yang, S.; Zhang, X.; Hou, Y.; Deng, Z.; Xu, X. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 096101/1-096101/3.
- (35) Su, W. M.; Li, W. L.; Xin, Q.; Su, Z. S.; Chu, B.; Bi, D. F.; He, H.; Niu, J. H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 043508/1-043508/3.
- (36) Wang, D.; Li, W.; Chu, B.; Su, Z.; Bi, D.; Zhang, D.; Zhu, J.; Yan, F.; Chen, Y.; Tsuboi, T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053304/1-053304/3.
- (37) Xu, X.; Yu, G.; Chen, S.; Di, C.; Liu, Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 299-305.
- (38) Shirota, Y.; Kobata, T.; Noma, N. *Chem. Lett.*, **1989**, 1145-0048.
- (39) Umeda, T. et. al. 福井工業大学研究紀要 **2008**, *38*, 249-256.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)