

氏名	し こう えい じ 仕 幸 英 治		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成16年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)応用物理学専攻		
学位論文題目	強磁性金属/アルミニウムキノリン錯体接合界面と スピン注入による発光特性に関する研究		
指導教官	東北大学教授 宮崎 照宣		
論文審査委員	主査 東北大学教授 宮崎 照宣	東北大学教授 近藤 泰洋	
	東北大学教授 島田 寛	東北大学助教授 安藤 康夫	(多元物質科学研究所)

## 論文内容要旨

### 背景および目的

1965年, 有機分子の単結晶に大きな電圧を印加すると発光する現象, すなわち有機物からの電界発光(EL: Electroluminescence)が発見された. そして1987年, 電界発光分子の薄膜化により, 数ボルトの印加電圧で発光する有機EL素子が開発された. これを発端に有機EL素子に関する様々な研究が行われ, 現在では実用化に至った. 実用化への過程において素子の発光機構が発光層のスピン状態と密接に関係することが認識されていた. しかしながら注入キャリアのスピン状態を制御する研究はほとんど無かった.

本研究では素子へ注入するキャリアのスピン偏極度に着目した. これまで有機EL素子の陰極には, 素子の発光効率を上昇させることを重視して, 仕事関数の比較的小さな非磁性金属が使われてきたため, 注入キャリアのスピン偏極度は制御されていなかった. 強磁性金属を陰極に用い, その磁化を外部磁場で制御することにより, スピン偏極した電子の有機EL素子の発光層への注入および, 室温におけるスピン偏極発光が実現できると期待される.

本研究の目的は, 次の三つである. 1. 有機EL素子を用いた室温スピン偏極発光の可能性を調べるために, 素子に用いる材料特性を明らかにする. 2. 有機EL素子の強磁性陰極と発光層の界面状態を調べ, 磁性金属が発光層に及ぼす影響を明らかにする. 3. これまで報告の無かった強磁性金属を陰極とした有機EL素子を作製し, 室温でのスピン注入による発光特性を明らかにする.

### 本研究の成果

#### 1. 室温スピン偏極発光を観測するための有機EL素子各層の材料特性

強磁性陰極を有する有機EL素子から, 室温でスピン偏極発光を観測する可能性を調べるために, 素子の各層に用いる材料特性を明らかにした.

電界発光分子の一つであるアルミニウムキノリン錯体  $\text{Al}_{\text{q}_3}$  (*tris*-(8-hydroxyquinolino)-aluminum) は、有機EL素子の研究において発光層によく用いられている分子である。そこで  $\text{Al}_{\text{q}_3}$  について、これまで明らかにされていなかった磁気特性について調べた。超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計による磁気特性の測定の結果、室温では非磁性であったが、温度の低下に伴って磁化率が上昇し、2Kにおいては常磁性を示す磁化曲線が得られた。2Kにおける飽和磁化の大きさは一分子あたり約  $2.7 \times 10^{-3} \mu_{\text{B}}$  であった。有効磁気モーメントの大きさは一分子あたり約  $0.3 \mu_{\text{B}}$  であった。磁化の大きさが有効磁気モーメントの大きさに比べて非常に小さいことから、観測された常磁性成分は、錯体が部分的に電子過剰あるいは不足の状態が生じ、それらに起因する磁気双極子モーメントによる常磁性成分であると考察した。

次に、よりミクロなスピン状態を調べるために、電子スピン共鳴(ESR)測定を行った。その結果、二種類の共鳴が観測された。一つは  $\text{Al}_{\text{q}_3}$  の完全に孤立している不対電子によるものであった。本来  $\text{Al}_{\text{q}_3}$  は定常的には不対電子を有していないが、不完全な分子構造を有する錯体の存在を仮定すれば、定常的に不対電子が存在することになる。このことにより、SQUID磁束計による磁化測定において低温で観測された常磁性成分についても説明することができた。一方、ESR測定において観測されたもう一つの共鳴は以下の特徴を有していた。この共鳴の吸収強度は低温よりも室温のほうが強かった。また、この共鳴の吸収線幅は数百Oeもあり、完全に孤立している不対電子のものに比べ、非常に広がった。そこで共鳴の起源を次のように推察した。 $\text{Al}_{\text{q}_3}$  のバンド描像によるエネルギー状態を考えた結果、 $\text{Al}_{\text{q}_3}$  には伝導電子帯の最低準位とその準位から  $0.15\text{eV}$  下に存在するトラップ準位との間に、各錯体の  $\pi$  電子軌道の混成によるエネルギー準位が存在するが、それらの準位に存在する不対電子による共鳴であると推察した。その理由として、吸収強度の温度変化が熱エネルギーによる不対電子数の増減を反映していること、広い線幅についてはそれらの不対電子スピンの混成した  $\pi$  電子軌道からの影響を強く受けていることが挙げられた。以上より、 $\text{Al}_{\text{q}_3}$  は低温より室温のほうがスピン-軌道相互作用が強く働くことが推察され、室温において円偏光を励起しやすくなると結論付けた。すなわち発光層に  $\text{Al}_{\text{q}_3}$  を用いた有機EL素子から、室温においてスピン偏極発光が観測可能であると結論付けた。

陽極およびホール輸送層として、これまでの有機EL素子に関する研究の歴史を踏まえ、それぞれITO ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ) およびTPD (tri-phenyl-diamine) に着目した。ITOに関して光学および伝導特性について調べた。透過率および電気抵抗の測定値より、本研究における有機EL素子を作製する際のITOの膜厚は、20~40nm程度が良いと結論した。TPDに関して光学特性について調べた結果、 $\text{Al}_{\text{q}_3}$  を発光層とする有機EL素子からの発光は、TPDやITO、ガラス基板の透過特性にほとんど影響を受けないことを確認した。

## 2. 有機EL素子の磁性陰極と発光層の界面特性

有機EL素子の磁性陰極と発光層の界面特性を、FT-IR、時間分解発光および磁気共鳴測定を用いて調べ、磁性金属が発光層に及ぼす影響について明らかにした。

FT-IR 測定により、金属上の  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の分子構造の変化を調べた。 $\text{Al}_{\text{q}3}$  を Fe 薄膜上に直接成膜すると  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の分子構造が変化するが、Fe と  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の間に Al 酸化膜(Al-O)層を入れると、構造の変化が抑制された。次に分子構造の変化と発光特性の関係を調べるために、時間分解発光測定を行った。 $\text{Al}_{\text{q}3}$  を Fe 薄膜上に直接成膜した試料の、Fe/ $\text{Al}_{\text{q}3}$  界面状態を反映した発光寿命は、Fe と  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の間に Al-O 層を入れた試料のおよそ半分であった。この寿命の違いは前述の分子構造の変化で説明された。また  $\text{Al}_{\text{q}3}$  を Fe 薄膜上に直接成膜した試料の  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の発光強度は極めて微弱であったが、中間に Al-O 層を入れると発光強度が改善されることがわかった。その原因として Fe 原子が  $\text{Al}_{\text{q}3}$  層へ拡散する可能性および、Fe と  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の間の磁気的な相互作用が生じる可能性を仮定した。

続いて磁気共鳴測定を行い、各試料の磁気特性を評価した。 $\text{Al}_{\text{q}3}$  を Fe 薄膜上に直接成膜した場合、Fe の強磁性共鳴(FMR)スペクトルは、中間に Al 酸化膜を入れた試料に比べて、共鳴磁場が大きく、吸収線幅が広くなることがわかった。振動試料型磁束計(VSM)による磁化測定の結果、 $\text{Al}_{\text{q}3}$  を Fe 薄膜上に直接成膜した試料では、Fe の飽和磁化が減少していた。その原因としては、Fe 原子の  $\text{Al}_{\text{q}3}$  層への拡散により、Fe 薄膜の膜厚が見積りよりも減少していたと考えるだけでは説明できず、Fe/ $\text{Al}_{\text{q}3}$  層界面付近での Fe の磁気特性が変化していることが推察された。発光の抑制が生じた原因については、 $\text{Al}_{\text{q}3}$  層へ拡散した Fe あるいは Fe/ $\text{Al}_{\text{q}3}$  層の界面での Fe が不完全な *d* 電子殻を持つために、消光中心として機能したと考察した。また Fe/ $\text{Al}_{\text{q}3}$  層の界面は非常に粗れており、Fe から  $\text{Al}_{\text{q}3}$  層へのスピン注入においてその界面でスピンの散乱され、スピン注入を効率的に行うことができないと結論した。一方で、Fe と  $\text{Al}_{\text{q}3}$  の間に Al-O 層を入れた試料においては、Fe の磁化状態が変化しないこと、Fe 原子の  $\text{Al}_{\text{q}3}$  層への拡散が抑制されていること、比較的平坦な界面を有していることがわかった。すなわち中間に Al-O 層を入れた試料においては、スピン注入を効率良く行うことができると結論付けた。以上の点を踏まえ、強磁性陰極から有機 EL 素子の発光層へ効率良くスピン注入を行うため、強磁性陰極と  $\text{Al}_{\text{q}3}$  層間に薄いトンネルバリア層(Al 酸化膜層)を設ける必要があると結論付けた。

### 3. 強磁性陰極を有する有機 EL 素子の作製と、陰極から発光層へのスピン注入

強磁性陰極を有する有機 EL 素子を作製し、室温において陰極から発光層へのスピン注入を行った。

陰極に用いる強磁性金属として、スピン分極率および仕事関数の値から判断した結果、Fe、Co および  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  に着目した。陰極表面の酸化による変質を防ぐために、陰極保護膜として Al を成膜した。またスピン注入効果の特性比較のために、非磁性陰極 Al を有する素子も併せて作製した。

RFマグネトロンスパッタ装置、真空蒸着装置およびフォトリソグラフィ技術を駆使して各層の成膜条件等を検討し、ガラス基板 /ITO 陽極(膜厚: 20 または 40 nm)/TPD(45 nm)/ $\text{Al}_{\text{q}3}$ (45 nm)/Al 酸化膜層(1 nm)/陰極 M(20 nm)/陰極保護用 Al 層(120 nm)の構成の素子を作製した。それらの発光特性を調べた結果、陰極 M に Fe、Co および  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  を用いたいずれの素子においても EL を得ることができた。これら

の強磁性陰極を用いたELの観測は世の中で初めてのものである。発光しきい値電圧は非磁性陰極M=Al素子が約6.5Vであったのに対し、M=Fe素子では約10V、M=Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>素子およびM=Co素子については約20V以上であった。これらの違いの理由の一つとして、陰極の仕事関数の値の差が考えられた。また同電流密度における発光強度は、M=Fe素子を基準にすると、M=Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>素子でM=Fe素子の約1/2、M=Co素子の場合で約1/7であった。また同電流密度における素子寿命は、M=Fe素子で30分程度であり、M=Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>素子およびM=Co素子の場合には5分以下であった。すなわちスピン注入に不可欠な強磁性金属を陰極とする素子の中で、M=Fe素子が最も強く発光し、また電流耐久性が最も優れた素子であった。

続いて、スピン偏極発光を観測するための光学系の構築を行い、スピン偏極発光の観測を行った。非磁性陰極M=Al素子からの発光と比較した結果、M=Fe素子からの発光におけるスピン偏極度は試料に面直に印加した磁場強度に対して直線的に上昇した。このことは、Feに対する反磁界の影響を考慮した磁化の変化と対応していた。すなわち室温で強磁性陰極から有機EL素子へのスピン注入に伴うスピン偏極発光を初めて観測した。このことは有機物のスピン状態を注入キャリアのスピンで制御するという、これまでに無い現象を利用した様々な基礎研究および応用研究が期待できる画期的な成果である。

# 論文審査結果の要旨

有機物からの電界発光(EL: Electroluminescence)は、次世代のディスプレイ用素子として注目され、その発光機構に関する研究が精力的に行われてきた。この発光機構は発光層のスピン状態と密接に関係することが認識されているが、注入キャリアのスピン状態を制御する研究はこれまでほとんどなかった。本研究は EL 素子へ注入するキャリアのスピン偏極度に着目し、EL 素子界面の状態とスピン注入による発光特性に関してまとめたもので、全5章よりなる。

第1章は序論で、研究の背景と目的を述べている。

第2章は作製する有機 EL 素子の各層を構成する材料に関する基本的な特性について調べた結果を述べている。はじめに、発光分子として用いているアルミニウムキノリン錯体  $\text{Alq}_3$ (tris-(8-hydroxyquinolato)-aluminum)の磁気特性および電子スピン共鳴スペクトルの温度依存性を詳細に解析した。分子内の不対電子の発生源および電子状態について考察し、 $\text{Alq}_3$ は低温より室温のほうがスピン-軌道相互作用が強く働くことが推察され、円偏光を励起しやすい、すなわち、スピン偏極発光が観測可能であると結論付けている。また、陽極およびホール輸送層として、それぞれ ITO( $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ )および TPD(tri-phenyl-diamine)の光学および伝導特性について調べ、最適化した結果を述べている。

第3章は素子の磁性陰極と発光層の界面特性をフーリエ変換赤外吸収スペクトル、時間分解発光および強磁性共鳴を用いて調べ、磁性金属が発光層に及ぼす影響について調べた結果を述べている。Fe と  $\text{Alq}_3$  の中間に Al 酸化膜(Al-O)層を入れることにより、 $\text{Alq}_3$  分子と電極界面近傍における分子構造の変化が抑制され、 $\text{Alq}_3$  の発光寿命の劣化が抑制されることを示した。さらに Al-O 層の挿入により、磁性金属表面の磁気特性の劣化も抑制され、スピン注入に必要な条件を満たすことを示した。

第4章は強磁性陰極を有する有機 EL 素子を作製し、陰極から発光層へスピン注入した時の発光特性について述べている。ITO 陽極/TPD/ $\text{Alq}_3$ /Al-O/陰極 M(M:Fe, Co,  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ )の構成の素子で EL 発光を得た。強磁性陰極を用いた EL の観測は世の中で初めてのものであり重要な成果である。また、スピン偏極発光を観測するための光学系の構築を行い、室温で Fe 陰極から有機 EL 素子へのスピン注入に伴うスピン偏極発光を初めて観測した。

第5章は総括であり、本研究によって得られた成果について要約している。

以上要するに本論文は、強磁性金属から有機分子へのスピン注入を行い、スピン偏極発光を実現したことを示した論文であり、最新のスピントロニクス学問分野の発展、ひいては応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。