

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 1 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750220

研究課題名（和文） スピン転移による電界発光消失の機構解明

研究課題名（英文） Studies on electroluminescence quenching caused by the spin transition

研究代表者

松田 真生 (MATSUDA MASAKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：80376649

研究成果の概要（和文）：

Chlorophyll aを発光分子とする有機電界発光素子に、スピントロスオーバー錯体である $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ を導入すると、低温でのスピン転移に伴い電界発光が消失する。この新規現象について、複数の発光分子の利用やキャリアブロック層を導入した素子を作製することで、電界発光の消失が、スピン転移による分子軌道準位の変化が発光分子への電子注入を阻害することによって引き起こされるものであることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

To investigate the mechanism of electroluminescence (EL) switching accompanying the spin transition of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ observed in an OLED consisting of a chlorophyll *a*-doped $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ film, several devices with dye molecules and electron blocking materials. It was determined that the EL switching accompanying the spin transition was dominated by a change in the molecular orbital level concerning electron transport in $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：スピン転移・電界発光・有機薄膜素子

1. 研究開始当初の背景

外場により「高スピン状態」と「低スピン状態」の間を転移する（スイッチングする）スピントロスオーバー（SCO）錯体は、その劇的な磁氣的性質や色の変化からメモリー・記憶素子、センサーなどへの展開が期待され積極的に多数の物質開発が行われている。機能性材料を素子化する際には材料を薄膜にすることが求められるが、SCO錯体の多くは溶剤に不溶・難溶なうえ、高温真空中で分解するものが多い。そのため、キャスト法・スピコート法・真空蒸着法といった液

相・気相からの一般的な薄膜生成法が適用しづらいという問題が生じ、その素子化への展開は決して順調とは言い難い状況にあった。

これに対し研究代表者は、「可溶性 SCO 錯体であれば、実は容易に薄膜化が可能なのではないか」と考え、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (dpp = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine) 錯体に関して、単純なスピコート法から平滑な薄膜を作製しそのスピン転移を確認することに成功し、260 K 付近でのスピン転移に伴い、吸収スペクトルと電気抵抗が大きく変化することを見出した。この結果は SCO 錯体のエネ

ルギーレベルとキャリア輸送特性がスピン転移の前後で変わることを意味しており、SCO 錯体を有機薄膜素子（有機電界発光素子や有機薄膜太陽電池）に組み込めば、スピン転移によって素子特性を制御できる可能性が高いと考えられる。そこで、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ 薄膜へ Chlorophyll *a* (Chl *a*) を発光分子としてドーブした薄膜を活性層とする ITO / $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$:Chl *a* / Al からなる有機電界発光素子を作製したところ、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ のスピン転移に伴い Chl *a* からの電界発光が可逆的に ON/OFF スwitchングするという劇的な素子特性変調の発見に成功していた。

2. 研究の目的

スピン転移に伴って観測される電界発光の ON/OFF スwitchング機構を解明することが本申請の目的である。室温から温度を下げた場合に電界発光が消失する温度、および、低温から温度を上げた場合に電界発光が回復する温度がスピン転移温度とよく一致すること、SCO 錯体を含まない系では低温でも Chl *a* の発光が観測されることから、電界発光の消失がスピン転移に起因することは明らかである。

全く同様に作製した混合膜 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$:Chl *a* の PL 実験により、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ と Chl *a* からなる有機電界発光素子においては、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ が低スピン状態になる低温領域でキャリア注入による Chl *a* の励起状態形成がなされなくなっていることが確認できている。これは、スピン転移によるキャリア注入効率やキャリア輸送特性の変化が電界発光消失に重要な影響を与えていることを意味している。これまでに予備的な光電子分光測定の実験を行ったが、実験的な難しさもあり転移の前後で明確な差を確認するには至っていない。

そこで本申請では、異なる構造の素子作製と、他の SCO 錯体や発光分子の利用、電気・磁気物性評価と分子軌道の考察という、デバイス作製の工夫と素子特性評価を多方面からアプローチすることによって電界発光消失の機構解明を目指した。

3. 研究の方法

低温で $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ が低スピン状態になり Chl *a* の電界発光が消失した状態におい

ては、Chl *a* の励起状態自体が形成されていないことを実験から確認している。これは「活性層に注入されたキャリアが Chl *a* に入らず活性層を通り抜けている」ことを示唆する。多様な構造の素子作製と種々の電極および発光材料を用いた素子作製を行うことにより、通り抜けるキャリアの種類を検証し、電極の仕事関数と SCO 錯体、発光材料の相対的なエネルギー準位の関係から注入キャリアの変調に関する知見を得る。

(1) <キャリアブロック層を導入した素子作製>

電極と活性層の間にキャリアブロック層を導入した素子を作製することで、活性層を通過しているキャリアが電子とホールはいずれなのかを決定する。Chl *a* の HOMO レベルが ITO の仕事関数とほとんど一致していることを考えると、Chl *a* へのホール注入は $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ のスピン状態に関わらず十分に起こり得るので、電子注入の変化が低温での電界発光の消失に関与していると考えられる。これを確認するため、ITO と活性層の間に電子ブロック層を挟んだ素子を作製する。この素子では注入された電子は ITO に抜け出すことができず活性層に蓄積し、結果として低温でも Chl *a* への電子注入が生じて電界発光が消失しない（発光が維持される）と考えられる。

(2) < $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ と他の発光分子の組み合わせ>

発光分子へのキャリア注入が生じなくなるという状況が Chl *a* 以外の発光分子の場合にも生じ得るかを確認する。Chl *a* と同様なホール輸送性発光分子、Chl *a* とは異なる電子輸送性発光分子を検討することにより、種々の発光分子の HOMO と LUMO レベルの相違がスピン転移に伴う電界発光変調にどのような影響を与えるか検証する。

(3) <他の SCO 錯体を用いた素子作製>

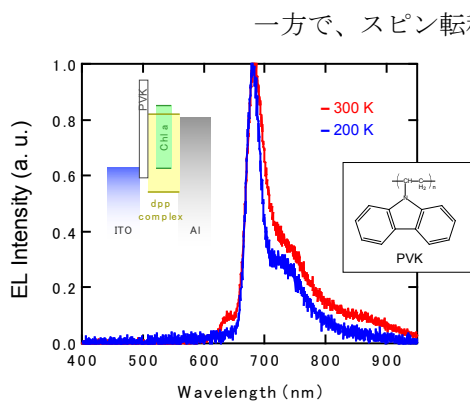
他の SCO 錯体を用いた電界発光素子について、スピン転移前後で発光特性に ON/OFF 変調が現れるかを調べる。スピン転移による配位子の分子軌道と鉄 d 軌道のエネルギー準位の変化やキャリア輸送特性の変化が起源であれば、他の SCO 錯体でもスピン転移による電界発光消失が観測され得る。一方で、他の SCO 錯体において消光が観測されなかった場合は、その SCO 錯体と $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ の相

違点を詳細に検証することで、本申請で明らかにしたい消光機構の解明への重大な手がかりを得ることができる。

4. 研究成果

ITO/[Fe(dpp)₂](BF₄)₂:Chl a /Al からなる有機電界発光素子の低温領域において、Chl a の発光が消失した後に印加電圧を増加させて行くと、ITO 電極に由来するブロードな発光を観測することがあった。これは [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ が低スピンになった温度領域では、Al 電極から注入された電子が活性層を通過して ITO 電極へ到達する状況が生じていることを示す現象である。すなわち、ITO/[Fe(dpp)₂](BF₄)₂:Chl a /Al 素子における低温での Chl a の発光消失は、Chl a への電子注入の阻害が原因であることが分かった。従って、ITO と活性層の間に電子ブロック層として働くことが期待できる PVK (poly-(N-vinylcarbazole)) を導入した ITO/PVK/[Fe(dpp)₂](BF₄)₂:Chl a /Al 構造の素子を作製した。その結果、この素子では、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ が低スピンになる低温領域でも Chl a からの電界発光を明確に観測することに成功した。これは上記の電子通過モデルの妥当性を指示する結果である。

図 1. ITO/PVK/[Fe(dpp)₂](BF₄)₂:Chl a /Al 構造の素子における電界発光の温度依存



一方で、スピン転移に伴う電界発光の消失

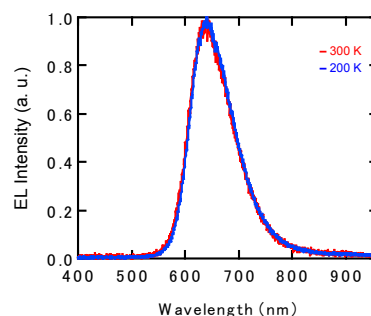
がどのような発光分子を用いても生じるかを確認することも機構解明に重要な知見を与える。そこで、Chl a の代わりに Nile Red を発光分子として導入した素子を作製し、温度変化による発光特性の変調を確認した。その

結果、Nile Red からなる素子の場合には、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ が低スピンになる低温領域でも Nile Red からの電界発光を観測することができた。つまり、上述の電子通過モデルは、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ と発光分子の組み合わせによって生じる場合と生じない場合が決定されることになる。

図 2. ITO/[Fe(dpp)₂](BF₄)₂:Nile Red /Al 構造

の素子における電界発光の温度依存

このような発光の ON/OFF 現象が生じる場合と生じない場合があることを分子軌道準位の観点から考察する。Chl a はホール輸送製材料であり、その HOMO 準位は ITO の仕事関数とあまり変わらない。よって、Chl a へ



のホール注入はスピントスオーバー錯体 [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のスピン状態に関わらず十分に生じると考えられる。一方で、Chl a の LUMO 準位は Al の仕事関数に比べてかなり大きい。[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ の電子輸送に寄与する軌道の準位が Chl a の LUMO に近い位置から Al の仕事関数に近い位置へシフトすれば、高温部では Chl a への電子注入が生じ Chl a の励起状態が生成されていたものが、低温部では Chl a への電子注入が妨げられ、活性層に注入された電子は [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ を通して ITO 電極に通り抜けてしまう。これは低温で ITO 電極からの発光が観測された事実とも一致する。結果として Chl a の励起状態が生成されることはなくなり、Chl a の発光が観測されなくなる。

このモデルに基づいて、Nile Red において ON/OFF 現象が観測されなかった結果も説明できる。Nile Red の LUMO は Al の仕事関数に近いため、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のスピン状態に関わらず Nile Red への電子注入は十分に起こり得るため低温領域でも Nile Red に由来する発光が観測できるのである。

このような機構による有機薄膜素子の特性変調は他に報告がない。分子軌道エネルギーの変化や、キャリア輸送特性の変化を利用した有機薄膜素子の特性制御はまったく未知の現象であり、その機構解明は化学・応用物理学的に意義が高い。本研究成果を基に新たな素子特性変調機構が確立されれば、基礎科学・応用科学の両面におけるブレークスルーとなり得るだろう。スピントスオーバー

一化合物の素子利用という点についても新しい観点を提供する研究成果が得られたと言える。電子輸送に関する軌道の準位がスピン転移によりシフトする機構を提案したが、スピン転移によりキャリア輸送に寄与する軌道自体が変化する可能性もある。また、磁気特性の変化が素子特性に変調を与えることも考えられ、最近注目を集めている有機スピントロニクス材料の候補としても利用の可能性も示されたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① 松田真生、清島啓太、内田龍馬、木下頌章、田島裕之、Characteristics of organic light-emitting devices consisting of dye-doped spin crossover complex films、Thin Solid Films、査読有、531 巻、2013、451-453

[学会発表] (計2件)

① 松田真生、清島啓太、内田龍馬、木下頌章、田島裕之、Fabrication of a Spin Crossover Complex and its Application to Organic Electroluminescent Device、International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials、2012年10月22日、ブリスベン(豪州)

② 清島啓太、松田真生、スピנקロスオーバー錯体からなる有機EL素子、第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月11日、愛媛大学(愛媛県松山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 真生 (MATSUDA MASAKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：80376649