

動作環境下での有機発光ダイオードにおける励起子ダイナミクス解析

Operando measurements of exciton dynamics in organic emitting diodes

with time-resolved emission spectroscopy

北陸先端大 先端科学技術, °浅ヶ谷 菫一, Le Cong Duy, 村田 英幸

JAIST, °Shoichi Asagatani, Le Cong Duy, Hideyuki Murata

E-mail: murata-h@jaist.ac.jp

【はじめに】有機発光ダイオード (OLED) では発光層に注入された電子と正孔の再結合によって、一重項励起子 (S_1) と三重項励起子 (T_1) が 1:3 の割合で生成する。生成した S_1 や T_1 は、一分子的に基底状態に失活するだけでなく、励起子間あるいは電荷 (電子, 正孔) との間で二分子的に失活する場合がある。例えば、蛍光 OLED において T_1 の三重項-三重項消滅 (TTA) によって S_1 の再生が起こる場合には発光効率は向上する[1]。一方、 S_1 が S_1 や T_1 との反応によって失活すると発光効率は低下する。従って、各励起子の二分子失活過程の速度定数を求めることは非常に重要である。本研究では、動作環境下の蛍光 OLED の時間分解 PL (TRPL) と時間分解 EL (TREL) の測定から、 S_1 と T_1 の二分子失活過程の速度定数を求めたので報告する。

【実験方法】 OLED の素子構造は、ITO (150) / MoO₃ (0.75) / α -NPD (90) / Alq₃ (70) / LiF (1) / Al (100)とした。時間分解発光測定にはストリークカメラ (C5680 Hamamatsu) を用いた。TRPL の測定は定電流密度で OLED を駆動させながら行った。TREL の測定では電流パルスを加えた後の EL 光の時間減衰を測定した。OLED 中の電荷密度は Langevin 型再結合モデルを仮定し、励起子の失活過程として S_1 と T_1 の一分子的失活, TTA, 一重項-一重項消滅 (SSA), 三重項-ポーラロン (電荷) 消滅 (TPA) を仮定した。この場合、励起子密度の時間変化は次式で表わされる。これらの式を TREL で得られた実験結果にフィッティングして各速度定数を求めた。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J(t)}{ed} - \gamma n^2, \quad \frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{4}\gamma n^2 - k_S S_1 + \frac{1}{4}k_{TT} T_1^2, \quad \frac{dT_1}{dt} = \frac{3}{4}\gamma n^2 - \frac{5}{4}k_{TT} T_1^2 - k_{TP} n T_1 - k_T T$$

【結果および考察】定電流密度 (0~40 mA/cm²) で駆動中の OLED に、パルス光を照射して測定した TRPL の結果を Fig.1 に示す。ここでバックグラウンドの EL 発光は除去している。電流密度を増加させても S_1 の発光寿命には全く変化はみられなかった。すなわちこの駆動条件では、 S_1 は二分子的反応では、失活していないことが分かった。

Fig. 2 に、TREL 測定結果を示した。マイクロ秒オーダーの明確な遅延 EL 発光が観測され、この遅延 EL のスペクトルは Alq₃ の蛍光スペクトルに一致した。このことから遅延発光を TTA によって T_1 から再生生成された S_1 からの発光に帰属した。TREL の測定結果に理論式をフィッティングして S_1 及び T_1 励起子密度の時間変化を求めた。ここで、TTA と TPA を含めた場合にのみ実験結果を再現することができた。すなわち、発光層内ではこれら二つの反応によって T_1 が失活していると考えられる。反応速度定数として $k_{TTA}=1.0 \times 10^{-12}$, $k_{TPA}=3.0 \times 10^{-12}$ が得られた。ここで k_{TTA} に関しては、過渡吸収法を用いて得られた $k_{TTA}=2.2 \times 10^{-12}$ [2]によく一致した。

【参考文献】

- [1] C. Ganzorig, M. Fujihira, Appl. Phys. Lett. **81**, 17 (2002)
[2] M. Lehnhardt et al, Org. Electron. **12**, 486 (2011)

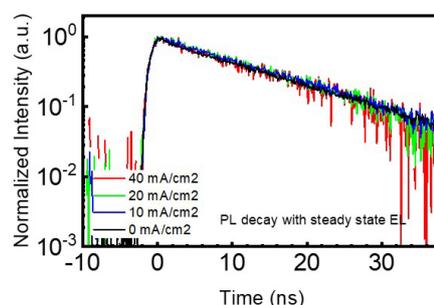


Fig.1 Time resolved PL curves of OLEDs under the operation at different current density.

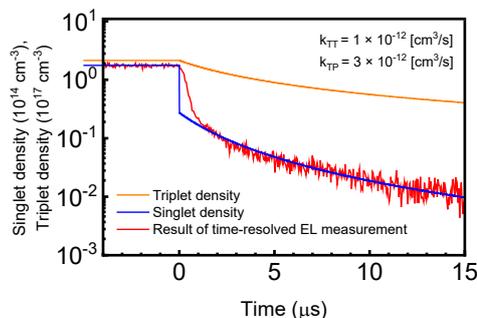


Fig.2 Time resolved EL curve of OLED and the simulation of temporal change of S_1 and T_1 exciton densities.