

劣化した有機発光ダイオードにおける一重項励起子消光反応の速度定数

Reaction rate constant of singlet exciton quenching in degraded OLEDs

北陸先端大 ○松岡 薫, Duy Cong Le, Duong Dai Nguyen, 江口 敬太郎,

鈴木 寿一, 村田 英幸

JAIST, ○Kaoru Matsuoka, Duy Cong Le, Duong Dai Nguyen, Keitaro Eguchi,

Toshi-kazu Suzuki, Hideyuki Murata

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

【はじめに】有機発光ダイオード(OLED)は一定電流で駆動すると時間とともに輝度が低下する劣化現象がみられる。我々は輝度低下の原因として、デバイスの駆動により生成された消光剤による一重項励起子の消光反応があることを報告した¹⁾。本研究では、一重項励起子と消光剤の反応速度係数を Stern-Volmer 式を利用して決定したので報告する。

【実験方法】検討した素子の構造は [Glass/ITO/MoO₃ (0.75 nm)/TPD (80 nm)/α-NPD (10 nm)/Alq₃ (10 nm)/M4PT (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)] である。各有機層は ITO 基板上に真空蒸着法を用いて成膜し、素子面積は 2×2 mm とした。一定電流密度 (50 mA/cm²) で駆動して劣化させた素子に、時間分解 PL 測定(TRPL)より蛍光寿命 (τ) を実測し、劣化前後のτの比から蛍光強度の減少率を求めた。この素子の初期劣化は消光剤による一重項励起子の消光が原因である。また、消光剤は正電荷のトラップとしても機能し劣化前から素子中に存在する負の界面電荷をキャンセルする。そこで劣化前後の C-V 測定から負の界面電荷密度の減少量を求め、その値から消光剤の密度 ρ を求めた。最後に Stern-Volmer (S-V) プロットより消光反応の速度定数を決定した。TRPL は、波長 443 nm, パルス幅 58 ps, 周波数 1 MHz に設定した PL パルスを励起光に用いて、ストリークカメラで検出した。C-V 測定は、LCR メータを用いて、振幅 0.05 V, 周波数 109 Hz の正弦波に一定電圧を重ねて測定した。

【結果と考察】Fig.1 に相対輝度 x% (100, 90, 80, 70) の TRPL の結果を示す。測定はそれぞれ 2 回行った。寿命 τ_x の平均値は、τ₁₀₀ : 12.1, 12.2 ns, τ₉₀ : 11.4, 11.8 ns, τ₈₀ : 11.1, 11.4 ns, τ₇₀ : 11.4, 11.0 ns となった。次に C-V 測定結果を Fig.2 に示す。遷移電圧 (V_T) と内蔵電位 (V_{bi}) は、輝度 100% では -1.9V, 2.4V, 90% の時に -1.15 V, 2.25V, 80% の時に -0.85V, 2.05V, 70% の時に -0.35V, 2.10V であった。界面電荷密度 σ_x は、次式で求められる。

$$\sigma_x = \frac{Q}{A} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d_{Alq_3}} (V_T - V_{bi}) \quad (1)$$

ここで Q は界面電荷量、ε₀ は真空の誘電率、ε_r は Alq₃ の比誘電率 (3.5)、d_{Alq₃} は発光層の膜厚である。式 1 より σ₁₀₀ = -13.3 mC/m², σ₉₀ = -10.5 mC/m², σ₈₀ = -9.0 mC/m², σ₇₀ = -7.6 mC/m² が得られた。よって劣化前後の界面電荷密度の変化量 Δσ は 2.8 mC/m² (90%), 4.3 mC/m² (80%), 5.7 mC/m² (70%) となった。従って消光剤の密度 ρ_x は

$$\rho_x = \frac{\Delta\sigma}{ed_{Alq_3}} \quad (2)$$

より ρ₉₀ = 1.75 × 10¹⁸ cm⁻³, ρ₈₀ = 2.69 × 10¹⁸ cm⁻³, ρ₇₀ = 3.57 × 10¹⁸ cm⁻³ となる。式 3 に代入して得られた S-V プロット (Fig.3) より速度係数を k_q = 2.26 × 10⁻¹² と決定した。

$$\frac{\tau_{100}}{\tau_x} = 1 + \tau_{100} k_q \rho_x \quad (3)$$

【参考文献】

- 1) D.C. Le, D. D. Ngyuen, T. Suzuki, H. Murata, J. Mater. Chem. C, 2020, **8**, 14873-14879.

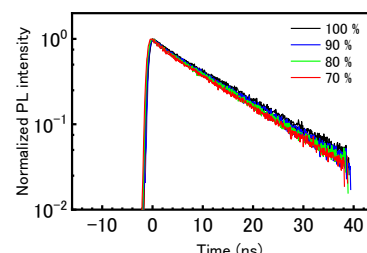


Fig.1 TRPL of pristine and degrade device

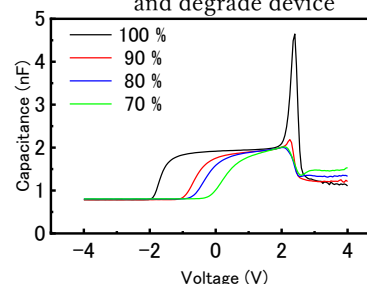


Fig.2 C-V plot of pristine and degrade device

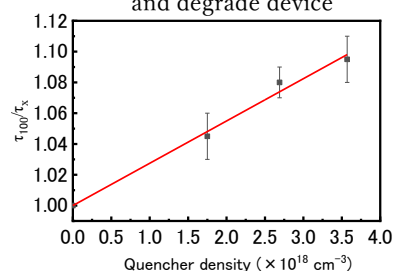


Fig.3 S-V plot of pristine and degrade device