

時間分解電界誘起和周波分光法による有機ELデバイスの電荷挙動の解明

¹産総研, ²CEREBEA○宮前孝行^{1,2}, 高田徳幸¹, 大畑浩², 筒井哲夫²

Probing Carrier behavior in OLEDs probed by time-resolved Electric-field induced Sum Frequency Generation Spectroscopy

○Takayuki Miyamae^{1,2}, Noriyuki Takada¹, Hiroshi Ohata², Tetsuo Tsutsui²¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan² CEREBEA, Japan

【Abstract】 Time-resolved electric-field-induced doubly resonant sum-frequency generation (EFI-SFG) spectroscopy is used to study the charge accumulation and transport properties in multilayer organic light-emitting diodes (OLEDs). By applying the square wave pulse bias to the OLEDs, first, compensation of the polarization charges in the electron transport layer is clearly observed. After that, generation of the α -NPD cations and Alq₃ anions are observed. When the pulse voltage is turn-off, these charges species is immediately disappeared, indicating the recombination of the charges occurs at the interfaces. The time-resolved EFI-SFG will be useful as a direct way to probe carrier behavior in OLEDs as well as the identification of the origin of the charge carriers in the OLEDs.

【序】 近年目覚ましい発展が見られる有機 EL (OLED) は、2 つの電極の間に機能分離された多層の極薄有機層がサンドイッチされた構造を有している。さらに実際に動作中の OLED 内部で各有機層や電極界面でどのように電荷が移動・蓄積しているかは OLED の動作機構、劣化解析、機能向上において極めて重要な課題であるが、素子を組み上げた後は有機層内部の挙動を分子レベルで調べる手法に乏しい。この多層構造を有する OLED に対して、我々はこれまでに可視光を波長可変化した和周波発生 (SFG) 分光を用い、さらに素子に電圧を印加することで引き起こされる電界誘起効果を利用することで実動作条件における OLED 内部のその場観察に成功し[1]、さらに長期駆動後の有機 EL 素子の輝度劣化要因に関して研究を進めてきた[2]。本講演では、この OLED にパルス電圧を印加した際の素子内部の電荷挙動を計測することに成功したので報告する。

【方法】 SFG の測定には既報の二重共鳴 SFG 分光装置を使用した。SFG の測定時の偏光は SFG 光、可視光、赤外光すべて P 偏光で行った。SFG の可視励起波長は 460 nm で SFG 測定を行った。図 1 に本実験に用いた時間分解電界誘起二重共鳴 SFG のブロック図を示す。OLED に

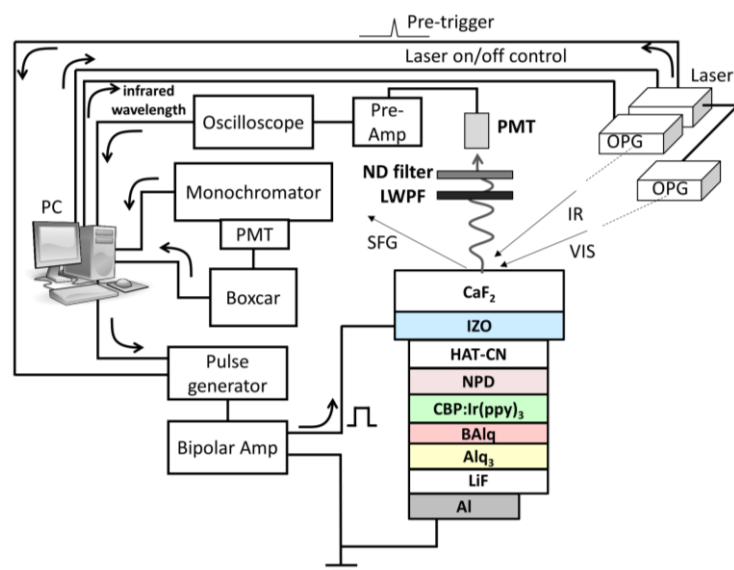


Fig. 1 Schematic diagram of the time-resolved SFG and the device structure of the OLED.

印加するパルス電圧はデジタル遅延発生器(DG535)から電圧可変のパルス矩形電圧を取り出し、高速バイポーラーアンプ(NF-HSA4101)により増幅して OLED に直接印加した。素子の発光は OLED 直上に設置した光電子増倍管(PMT H10721)により取り込んだ。使用した OLED 素子は図 1 に示す多層構造のものを使用し、レーザー光は基板として使用した CaF₂ 側から入射した。

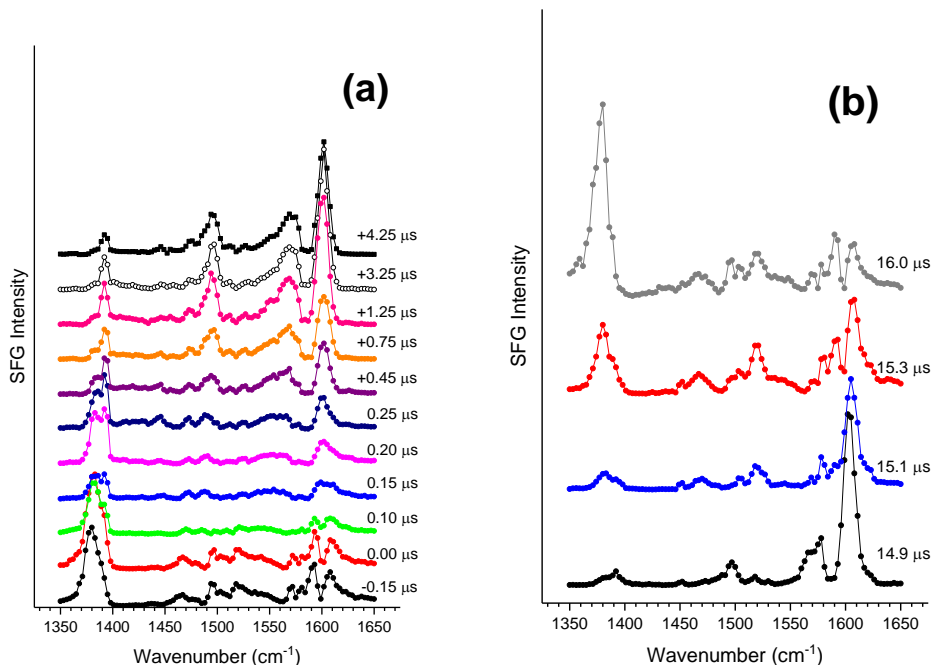


Fig. 2 Time-resolved EFI-SFG spectra of OLEDs taken at the visible excitation wavelength of 460 nm in a PPP polarization combination. (a) Turn-on and (b) Turn-off state.

【結果・考察】 図 2 にパルス電圧時間分解電界誘起二重共鳴 SFG スペクトルを示す。印加電圧は 10V、パルス幅は 15 μ s である。素子に電圧印加していない際に見られている SFG のピークのは半分は電荷輸送層に用いている Alq₃ 由来のピークである。これは可視励起光として 460nm を使用しているため、Alq₃ の励起状態と共鳴していることによる。電圧パルス印加直後に SFG スペクトルではピーク強度の低下が見られるが、これは電圧印加により Alq₃ の分極電荷方向[3]と逆向きのバイアスがかかり、分極電荷を打ち消しているためであると考えられる。その後 1567cm⁻¹ にピークが現れ、1497cm⁻¹、1550cm⁻¹ のピーク強度が増加するが、これらはそれぞれ α -NPD カチオンと Alq₃ アニオンに由来するピークに帰属される。有機 EL からの発光は電圧パルス印加後約 1 マイクロ秒後から始まっており、この時点では電荷キャリアは発光層には到達していない。電圧パルスを印加した時間分解 SFG 測定を行うことにより電圧印加時に電荷発生およびキャリアとなるカチオンとアニオンの生成を直接振動スペクトルで測定することに成功した。電圧パルス消失後は、 α -NPD カチオンと Alq₃ アニオンのピークが速やかに消失しており、 α -NPD/HAT-CN 界面での電荷再結合及び Al 陰極への電荷移動が起こっていることがわかる。

本研究の一部は科研費基盤研究(15H03885)ならびに(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)事業の支援を受けたものである。

【参考文献】

- [1] T. Miyamae, N. Takada, and T. Tsutsui, Appl. Phys. Lett. **101**, (2012) 073304.
- [2] T. Miyamae, N. Takada, T. Yoshioka, S. Miyaguchi, H. Ohata, and T. Tsutsui, Chem. Phys. Lett., **616-617**, (2014) 86.
- [3] Y. Noguchi, Y. Miyazaki, Y. Tanaka, N. Sato, Y. Nakayama, T. D. Schmidt, W. Brütting, and H. Ishii, J. Appl., Phys., **111**, (2012) 114508.