

ポルフィリン薄膜のパルス電流注入下での電界発光測定

(東大物性研) 土井章孝、松田真生、田島裕之

【序】有機電界発光素子(OLED)はよく知られた分子デバイスであり、ディスプレイなどへの応用を目指して幅広く研究が行われてきた。現在では一部実用化されるまでに至っている。この素子は電極からの電荷注入によって発光させることから、測定手法として用いると、電氣的測定と分光測定を同時に行うことができるという利点がある。発光層に用いた分子の電子物性を明らかにするという観点から、一般的な多層型の素子ではなく、単層型の素子を用いている。

以前に Cytochrome *c* や Myoglobin といったヘムタンパクを中心とする生体分子について電界発光測定が行われ、数々の興味深い現象が見出された。このヘム(鉄ポルフィリン)は、光励起過程では、選択的に *遷移で生成される励起状態から基底状態への失活が無輻射で起こるため、その発光は観測困難である。しかし電荷注入による励起過程では、特徴的な幅広いバンドを持つ発光スペクトルが得られた。このことから、電荷注入においてはポルフィリン 軌道以外に中心金属である鉄の d 軌道も大きく関与しているのではないかと考えられる。また、ヘムを含む低分子である Hemin においては、鉄のスピン状態の変化によって生じると考えられるスペクトル及び外部量子効率の大きな変化が観測されている。

これまで電界発光素子の駆動は、主に直流での電荷注入によって行ってきた。今回、これらの物質について新たな知見を得るために、電荷注入方法としてパルス電流を用いて電界発光測定を行った。

【実験】まず試料となる単層型の電界発光素子を準備した。今回主に用いた試料は Hemin である。ITO 基板上にスピコート法によってポルフィリン薄膜を作製し、Al 電極を真空蒸着することで ITO(100nm)/Hemin(30-45nm)/Al(60nm)の素子を完成させた。

測定については、ファンクションジェネレータをパルス電源に用い、Duty 比 10% でパルス幅を 0.1ms ~ 1s の範囲で変化させた。試料からの発光は校正された光電子増倍管で検出し、そのシグナルとともに試料電流をオシロスコープに記録した。

【結果および考察】

図 1 は、今回行ったパルス電流下での測定から得られた Hemin の外部量子効率を、従来の直流下での測定で得られていた Hemin の外部量

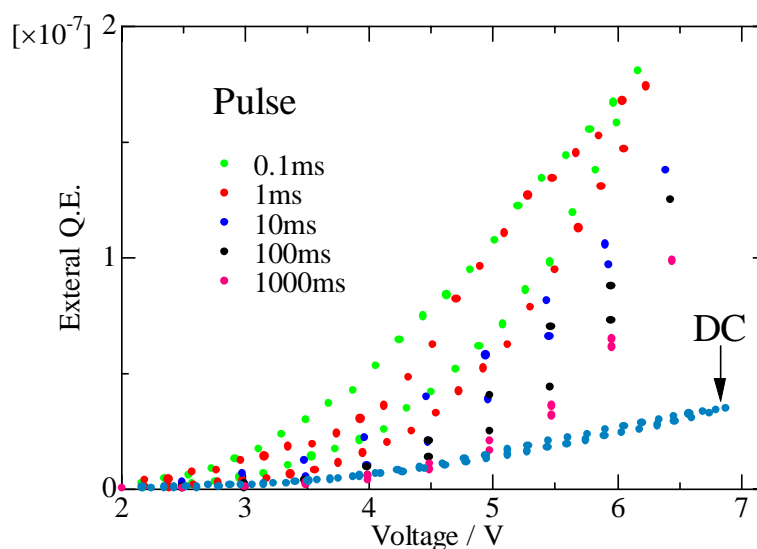


図 1. Hemin の直流下とパルス電流下での外部量子効率

子効率と併せて示している。図1より、パルス電流下で得られる外部量子効率は直流の場合に比べて1桁近く上昇していることがわかる。また、パルス幅を変化させることで電荷注入時間を長くしていくと外部量子効率は低下し、直流下で得られる値に近づいていることがわかる。試料電流は、瞬時の充電電流が緩和した後はほぼ一定の定常電流となるため、この外部量子効率の変化は発光強度の時間変化を意味している。そこで、1ms と 1s の各パルス幅で時間分解された発光強度を図2に示す。

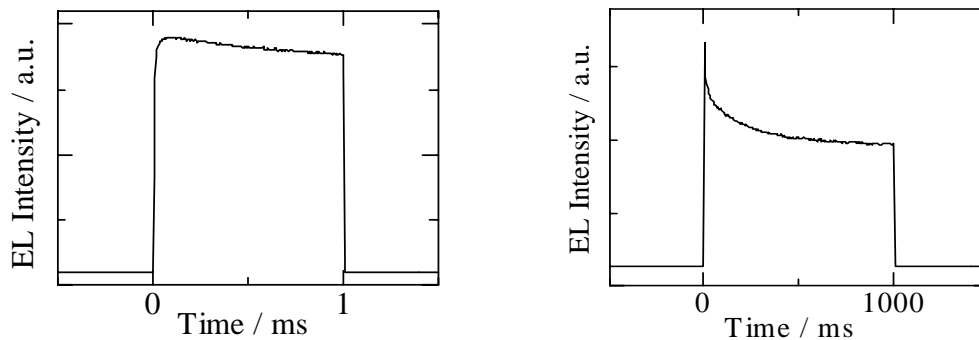


図2 . 時間分解された Hemin の発光強度(左 : 1ms 右 : 1s)

図2より、比較的長い時間スケールでの発光強度の低下が確認される。パルス幅が 1ms を超えると、この様子が顕著に現れることがわかった。電荷注入時間が長くなるに従って、発光強度の低い状態が支配的になるのではないかと考えられる。この結果は、図1に見られる外部量子効率の変化と一致する。

また最近、電荷注入方法を変えて低温での電界発光測定を行ったところ、直流下では外部量子効率が温度降下とともに上昇するという結果が得られたにも関わらず、パルス電流下では直流下ほど明確な温度依存性は確認できなかった。この測定ではパルス幅は 0.1ms に固定しており、これは発光強度の低下がまだそれほど大きくない時間である。

これらの結果より、この外部量子効率の電荷注入時間による変化は、Hemin の電界発光に複数の発光過程が関与していることを示唆しているのではないかと考えられる。

この現象についてはっきりとしたことはまだわからないが、どのような発光過程によって起こされるのかを明らかにする必要がある。そのためにはもう少し高い時間分解能での測定が不可欠であり、現在シングルフォトンカウンティング法を用いた電界発光の時間分解測定に取り組んでいる。

また、今回の結果は Hemin について得られたものであるが、今後他のポルフィリンについても同様の結果が得られるかどうか調べるつもりである。

当日は、これらの結果も含めて報告を行う予定である。