

亜鉛ポルフィリンの電界発光スペクトル

(東大物性研) 磯崎 晶, 小簀 剛, 松田 真生, 田島 裕之

【序】われわれはシトクロムcやクロロフィルなどのポルフィリン遷移金属錯体、ポルフィリン類縁体遷移金属錯体を含む生物物質を発光層に用いた有機ELデバイスを作製し電流 電圧測定、発光強度 電圧測定、外部量子効率 電圧測定および発光スペクトルを報告してきた。その発光機構には 共役系配位子と中心の遷移金属が大きく関与していることが考えられ、特に中心の遷移金属による影響を見めるために meso-tetraphenylporphyrin の遷移金属錯体 M(TPP)を合成、EL デバイスを作製し測定を行ってきた。その中で亜鉛を中心に配位した Zn(TPP)を発光層に使い、陽極にITO、陰極にAlを用いた単層型のELデバイスの直流電流測定を行ったところ、発光スペクトルには溶液の光励起による発光(PL)で報告されている励起一重項状態に対応するバンドと近赤外領域に別のバンドが観測され、それら二つのバンドの相対的な強度比が印加電圧により可逆的に変化することが見出された。近赤外領域の発光バンドは溶液のPLにおける励起三重項状態に対応するバンドに比べ25nmほど長波長側にあり、実際に励起三重項によるものであるかは確認できていない。この印加電圧によるスペクトルの変化にはデバイスの発熱が関与している可能性があり、熱との関係を知るためパルス電流測定および低温測定も行ったので報告する。

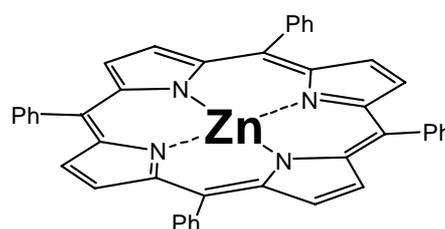


図1 Zn(TPP)

【実験】EL デバイスはITO ガラス基板上にZn(TPP)のクロロホルム溶液をスピンコーティングし、Al 電極を真空蒸着して作製した。膜厚はそれぞれITO[100nm]、Zn(TPP)[15~20nm]、Al[30nm]である。

【結果】直流電流による測定(図2)ではサンプルの膜厚に依存するものの約1.8V付近から発光が始まり印加電圧に比例して、発光強度も増加していく。

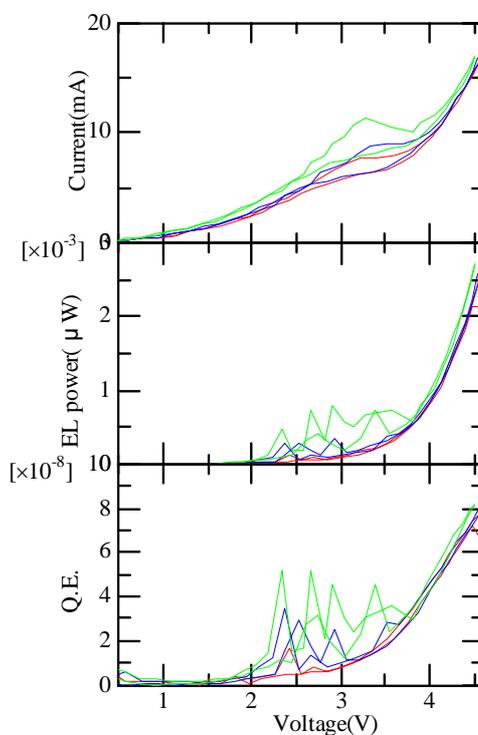


図2 上から電流電圧特性、発光強度電圧特性、外部量子効率電圧特性

発光スペクトル測定では、低電圧領域の場合 900nm 付近にピークを持つ発光バンドが強く観測され(図3)、印加電圧を上げていくごとに励起一重項に対応すると思われる 660nm 付近にピークを持つ発光バンド(図4)が徐々に強く観測されるようになった。またこの変化は可逆的なものであり、印加電圧を下げると再び近赤領域の発光バンドが相対的に強い強度を持ったスペクトルが得られた。

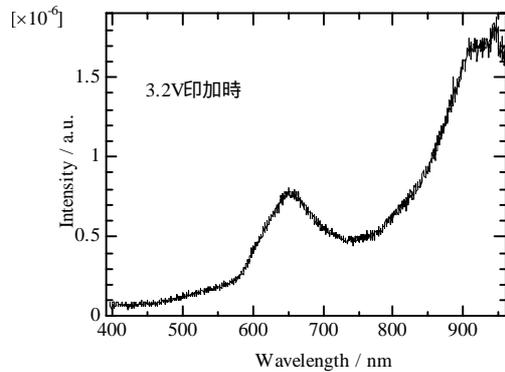


図3 発光スペクトル(低電圧)

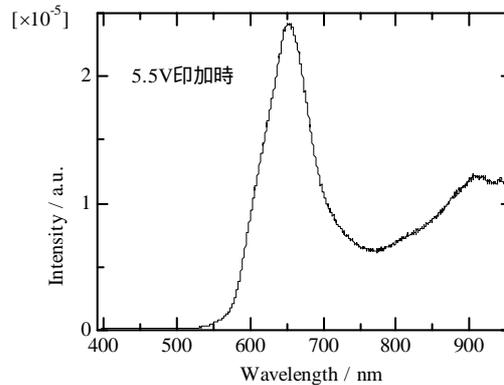


図4 発光スペクトル(高電圧)

これらのスペクトル変化はサンプル依存性が大きく二つのバンドの印加電圧に対する変化の度合い、高電圧印加時における二つのバンドの強度比には個体差が見られるものの、印加電圧の上昇に伴い励起一重項に対応する発光バンドの強度が強くなる傾向はいずれにも見られる。

近赤外領域の発光バンドが励起三重項状態によるものである場合、これらのスペクトル変化は印加電圧変化による励起三重項から励起一重項状態への変化を意味することになる。一般的に EL 励起状態では PL 励起状態とは異なり三重項励起子の方が生成されやすいため低電圧印加時に励起三重項状態に対応する発光バンドが強くなることは不思議ではない。しかしこのスペクトル変化では印加電圧の上昇に伴って外部量子効率も上昇しているため、三重項励起子の増加に伴う三重項 - 三重項消滅での励起一重項生成とは単純に言い切れない。溶液での Zn(TPP)の PL 測定では熱励起により三重項状態から一重項状態への励起が起こることが報告されており、このスペクトル変化もデバイス自身の発熱による熱の効果が関与している可能性もある。熱の影響を調べるため duty 比を低くしたパルス電流による測定、低温での測定も行っているため、当日併せて報告する。