

有機 EL 材料のマイクロ波応答

独立行政法人理化学研究所・川合表面化学研究室 坂口喜生

エレクトロニクスと分子科学の融合により、電子デバイスの有機化を目指した研究が進展している。その中でも、実用化が既に始まっているのが、有機材料による通電発光体、有機 EL 材料である。有機 EL 素子は正負電極で EL 材料をはさんだ構造を持ち、両電極で作られた正孔（ラジカル陽イオン）と電子（ラジカル陰イオン）が有機 EL 材料内で出会い、電荷再結合反応により励起状態を作り、発光する素子である。また、電荷を運ぶイオンは同時に電子スピンを持つため、生成する励起状態は、スピン状態に依存する。このように、有機 EL 素子は内部で電気化学、光化学、スピン化学を行っている。

今年度は、黄～赤の発光材料として知られるポリフェニレンビニレン (PPV) 系化合物について検討している。試料は住友化学より頂いた、MEH-PPV を発光成分とするポリマー (TNT2408) である。PPV の発光は蛍光状態から起きるため、電荷再結合する 2 つのラジカルイオン（ラジカルイオン対）は一重項状態である必要がある。両電極から注入された電荷のスピンはランダムなため、統計的には一重項状態の生成率は三重項状態の 1/3 の 25% になる。この発光過程に磁場を作用させると、右図のように、発光強度が増加することが分かった。この図では通電後 108-110 μ 秒後の発光強度と電流量の零磁場のときの値との比を示している。電流量も磁場によりわずかに増加する。しかし、発光強度のような大きな駆動電圧依存性が見られないこと、電流の増加量のみでは発光強度の増加を説明できないことから、電流の増加は発光の増加に伴う副次的な過程と考えられる。

既に何度か述べているが、発光強度が磁場により増加することは、通常モデルとは逆に、一重項ラジカルイオン対の再結合による発光状態の生成の方が、三重項ラジカルイオン対の再結合による非発光状態の生成より遅いことを意味する。このため、磁場がない状態では、一重項ラジカルイオン対の一部はエネルギー的

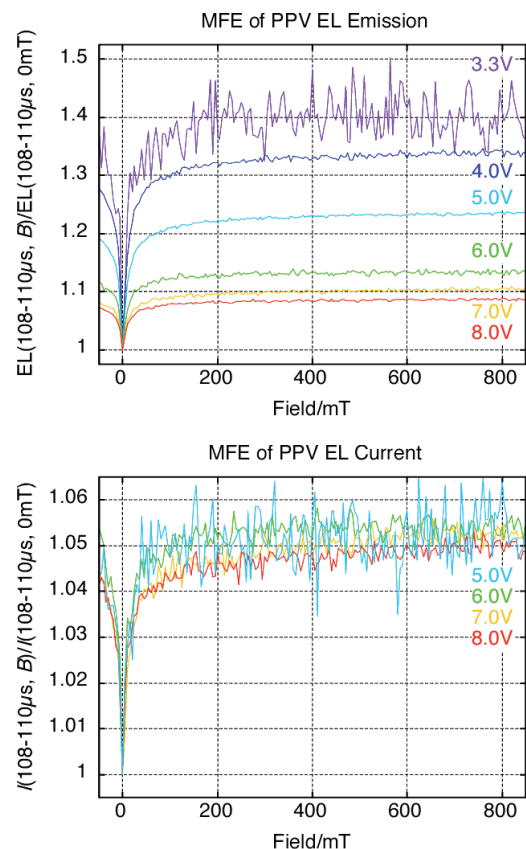
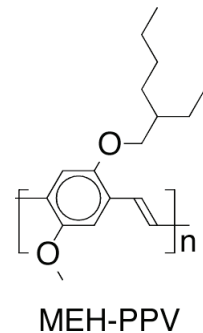


図 2 発光強度と電流量の磁場依存性と電圧依存性

に縮重した三重項状態にスピン状態が変化し、非発光状態に逃げてしまう。外部磁場の存在下では、磁性のある三重項状態はゼーマン効果によってエネルギー状態が分裂し、一重項状態との縮重が残るのは三重項 T_0 状態のみとなる。この結果、非発光状態に逃げるラジカルイオン対が減少し、発光強度が増加することになる。

この過程に実際にスピン変換が関わっていることは、スピンを操作することで確認できる。電子スピン共鳴の原理によれば、マイクロ波の照射により共鳴する電子スピンの反転が起きる。磁場依存性の結果から、通電中の EL 素子内には一重項ラジカルイオン対が三重項のものより多数存在することが予想される。マイクロ波照射により一重項ラジカルイオン対の一方のラジカルの電子スピンが反転すると、三重項に変化するので、共鳴によって発光強度が小さくなると予想される。実際 9.086GHz の長さ 10μ 秒のマイクロ波パルス照射すると、右上図 3 のように 324mT を中心にして発光強度が 3% 強減少することが確認された。共鳴中心は $g \sim 2.00$ で、ラジカル種の信号に対応しており、電子スピン共鳴によるマイクロ波効果であることが分かる。

昨年報告した Alq_3 と異なり、この材料では共鳴マイクロ波の影響が消失するのに、かなり長い時間を要する。右に上のスペクトルを測定した状況でのマイクロ波効果を図 4 の水色の線で示した。マイクロ波照射は通電開始後 80μ 秒から 90μ 秒までの 10μ 秒間だが、効果は通電終了の 110μ 秒まで残っている。(青で示した発光の立ち上がりは通電より 10μ 秒ほど遅れている。) この実験条件では、発光も安定状態に達していないほか、通電状況下なのでラジカルイオン対が生成され続けており、ダイナミクスの検討には適さない。

そこで、より長い通電を行い、準平衡状態に達した後電流を遮断し、ラジカルイオンがこれ以上生成されない状況で、マイクロ波によるスピン変換がどのような効果を示すかを調べた。電流遮断後、共鳴マイクロ波パルスの照射時刻を変えながら、(マイクロ波の効果が消えない範囲の) ある一定時刻で、照射による変化量を記録すると、照射時におけるラジカルイオン対の量に対応した信号が得られる。このような測定をパルスシフト測定と呼ぶ。

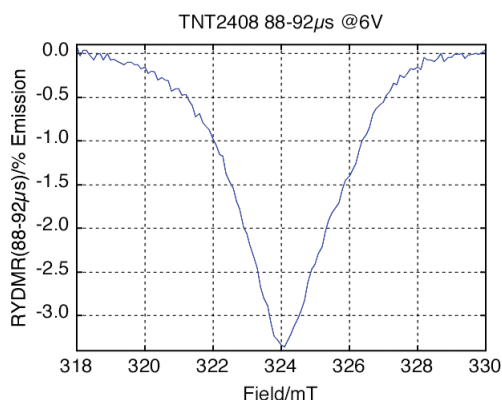


図 3 発光検出磁気共鳴スペクトル

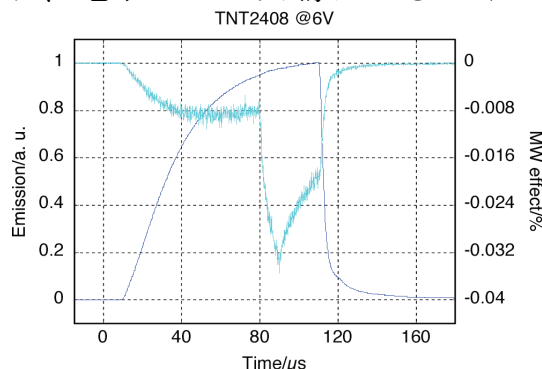


図 4 マイクロ波の効果

今回の測定では、駆動電圧 10V で素子を点灯させ、電流遮断後 100ns のマイクロ波パルスを 50ns ずつずらしながら測定を行った。マイクロ波周波数と磁場は図 3 のスペクトルの中心になるよう設定した。電流遮断度 10 ~ 11 μ 秒後の発光強度に対する、マイクロ波照射時刻依存性を図 5 に示した。横軸は電流遮断を起点にしたマイクロ波照射時刻、縦軸は電流遮断後の同一時刻の発光強度であり、マイクロ波の効果がない場合、値は変化しない。通電中にマイクロ波照射を行った（照射時刻が負の場合）の発光強度を 1 とすると、マイクロ波照射時刻が観測時刻よりあとになり、マイクロ波の効果がないとみなせる 11 μ 秒以降の値は 1.004 弱となり、非常に短いパルスであるが、確かに共鳴マイクロ波照射により発光強度の減少が起きていることが分かる。

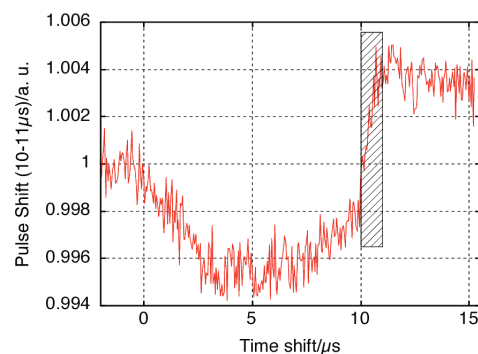


図 5 パルスシフト測定

注目すべき挙動は 0 ~ 5 μ 秒にわたる発光強度の減少である。0 μ 秒時に電流は遮断され、それ以降ラジカルイオン対は減る一方であり、マイクロ波によるスピン変換の対象が減少するため、単純に考えれば発光強度は 11 μ 秒以降の値に向かって増加すべきである。そうならない以上、ラジカルイオン対が減少する状況下で、「マイクロ波に影響される」ラジカルイオン対が増加していることになる。マイクロ波のエネルギーは非常に微弱なため、ラジカルイオン間の距離が短く相互作用が大きい場合、スピン変換が起こせなくなる。まだデータ不足で断言はできないが、素子にかかっていた電圧が取り除かれたことで、電荷再結合は可能でもスピン変換ができなくなっていたラジカルイオン対の運動性が増し、距離が離れることによってマイクロ波によるスピン変換が起きるようになったためではないかと考えられる。

図 6 にマイクロ波の効果照射直後に記録したものを赤線で示した。信号の大きさは、黒で示したその時点での発光強度に依存するので単純に減少する。発光は約 250ns、3.5 μ s の時定数を持つ double exponential decay であるが、マイクロ波効果は大きい時定数の成分が強調されている。先のモデルが正しいとすれば、発光の遅い減衰は、電場によって固定されていたラジカルイオンが開放され、それが再結合している過程と考えられる。

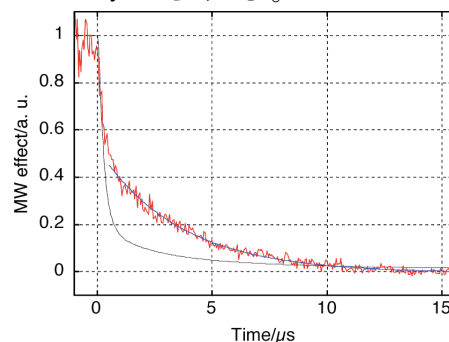


図 6 マイクロ波効果の時間変化

はじめに示したように、発光強度の磁場依存性には大きな駆動電圧依存性がある。そのかなりの部分は、電流量に依存した励起状態やラジカルイオンの密度による消光現象で説明されるが、今後、電場によるラジカルイオンの運動性の寄与を明らかにしたいと考えている。