有機発光ダイオードから有機レーザーへの応用展開

+

安達千波矢・松島 敏則・中野谷 一

Research and Development from OLED to Organic Laser Diodes

Chihaya ADACHI, Toshinori MATSUSHIMA and Hajime NAKANOTANI

We report on recent development on organic laser diodes and point out four important issues to realize organic laser diodes; i) development of organic lasing materials which show extremely low threshold, ii) injection and transport of very high current density into organic layers exceeding 1 kA/cm², iii) construction of a laser structure which allows electrical pumping and iv) suppression of exciton annihilations under electrical pumping. Based on these aspects, we mention present situation and future prospect of organic laser diodes.

Key words: organic LED, organic laser diode, high current density, exciton annihilation, amplified spontaneous emission

発光性の有機色素分子を有機溶媒に溶かし、光で強励起 することによりレーザー光が得られることは,1966年に Sorokin, Lankard, Schäfer らによってはじめて報告され た.この有機色素を用いたレーザー(dye laser)は、紫 外から赤外領域にわたる幅広い波長可変特性を有すること から,現在に至るまで目覚しい発展を遂げてきた1-5).一 方,溶液の取り扱いの煩雑さや溶液中での色素の劣化が速 いことから, 有機色素を固体中に分散した有機固体レーザ ーの研究も近年活発に行われている。 有機固体薄膜からの ASE (amplified spontaneous emission: 自然放射增幅) 発 振や共振器構造を有する有機薄膜からのレーザー発振は, 高分子や低分子媒体中にレーザー色素をドープした薄膜に おいて報告されている6-10)。これらの研究から、有機色素 は高い誘導放出係数を有しており,固体薄膜導波路の形成 により低閾値が可能な固体デバイスの構築が可能なことが 明らかにされてきた.最近では、さらに、電流励起を意識 した有機半導体性色素からのレーザー発振を目指した研究 も行われている^{11,12)}. このことは, 有機 LED (OLED) が 三重項励起状態を発光中心に用いることにより100%に迫 る内部発光効率が達成され、有機 LED の延長線上にある

有機半導体レーザーの実現が有機エレクトロニクスの現実 的な研究課題となったためである¹³⁾. 筆者らは 1989 年の 時点において, Eu 錯体などの希土類三重項励起子を利用 した有機半導体レーザーダイオードに関するアイディアを 論文として提案しているが¹⁴⁾,ようやく実現の可能性にと りかかる下地がそろってきた.

本解説では、有機半導体レーザー実現のためのいくつか の研究課題について述べる。特に、有機半導体レーザー実 現には~1000 A/cm² の大電流密度に耐える有機材料・デ バイス構造の開発、低閾値を目指した新しいレーザー材料 の開発、高電流密度下における励起子失活 (annihilation) 過程の解明が必要であることを述べる。筆者らの研 究グループは、これまでに、styrylbenzene 誘導体 (SBD) が有機固体薄膜において非常にすぐれた ASE 発振特性を 示すことを明らかにしてきた^{15,16)}. これらの SBD を活性 材料とした有機固体薄膜における ASE 特性と SBD の材 料特性の解析結果について紹介し、ASE 閾値の支配要因 について述べる。また、電流励起下において ASE または レーザー発振が実現されていない理由として、高電流密度 下での励起子失活過程の存在がある¹⁷⁻²¹⁾. この問題を解

九州大学未来化学創造センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 766-WEST4-766) E-mail: adachi@cstf.kyusyu-u.ac.jp JST 科学技術振興機構(〒150-0011 東京都渋谷区東 1-32-12)



図1 有機 LED 素子の発光過程と各効率(キャリヤー注入, 輸送,再結合,励起子生成・失活,光取り出しの各過程). ()内は屈折率.

決するためには,高電流密度下における励起子失活過程を 抑制することが必要であることを指摘する.

1. 有機発光ダイオードのメカニズムと到達点

有機発光ダイオード (OLED) の外部量子効率 η_{ext} は, 発光層への電子とホールの注入・輸送・再結合比率 (γ), 励起子生成効率 (n),励起状態からの内部発光量子収率 (ϕ_p) , 光取り出し効率 (η_p) の4つの積からなる (図1). 究極の発光効率を実現するためには、4つの因子それぞれ を100%に近い値に近づける必要がある.ここで, y は p-n 接合類似な積層構造の形成により電子とホールの注入・輸 送を等しくし、さらには電子とホールの再結合確率を含む 量である。バランスのとれた電子とホールの注入・輸送の 実現には、無機半導体のようにp型性とn型性の有機薄 膜を積層させることが有効である。デバイス構成の最適化 に関しては、これまで多くの報告があり、積層構造や混合 層により高効率な再結合が実現されている. また, 6, は 内部発光量子収率の高い材料を用いることにより、100% に近い値を得ることができる.分子集合体において高い発 光効率を得るために,一般に,発光中心となる発光分子を ホスト分子中に分散した形をとる。 nr は、電子とホール が再結合する際に,スピン統計則にのっとり一重項励起状 態と三重項励起状態が1:3の割合で形成されるため、通 常, 蛍光材料を用いる限り, η は 25%の低い値にとどま ってしまうが、リン光材料を用いれば、原理的には75~ 100%のη を得ることが可能になる。また,通常のガラ ス基板上にデバイスを形成した場合、光導波モードへの結 合や陰極金属の消光により、光取り出し効率 n。は~20% の低い値にとどまる。よって, 蛍光材料を発光分子として 用いる場合は、最大 η_{ext} =5% にとどまるが、三重項励起 子を発光遷移過程として利用することができれば, 原理的 には3倍以上、もしくは、系間交差 (intersystem crossing:



図2 有機 LED に用いられる蛍光・リン光材料.

ISC)の確率が~100%であれば、従来より~4倍に達す る強い発光効率を得ることが可能となる。 有機 EL は、近 年,このような三重項励起状態を発光材料に用いることに より,発光効率の大幅な向上が達成されている。図2に は、代表的な有機 EL に用いる発光材料を示す。Alg₃は、 励起一重項から基底状態に戻る際に発光が観測され、蛍光 材料に分類される。一方, Eu 錯体, Pt 錯体, Ir 錯体は, 中心金属に重原子をもつ金属錯体化合物であり、これらの 材料は,内部重原子効果により一重項励起子がすべて項間 交差され三重項励起子となる. さらに, 三重項励起子とは いえ,三重項から基底状態への発光遷移の速度定数が k=10³~10⁶ s⁻¹ 程度の値を有し,高い発光効率で放射遷 移が実現されている。現在, Ir 化合物を発光中心に用い ることで、緑色発光で19%、赤色発光で7%、青色発光に 関しても 10% を超える外部量子収率(η_{ext})が報告されて いるが、このことは光取り出し効率(~20%)を考慮した 際,内部量子収率(η_{int})が緑色発光においてほぼ~100% に到達していることを示している22). つまり, 有機層に注 入された電子とホールがほぼ 100% の確率で励起子生成に 至っていることになり, 究極の発光効率が達成されてい る.

2. 大電流密度への挑戦

このように OLED は高い発光効率が実現されたことに より、次世代デバイスとして、有機半導体レーザーへの展 開が現実の課題となってきた。しかしながら、従来の OLED で実現可能な最大電流密度はたかだか~10 A/cm² 程度であり、それ以上の電流密度をデバイスへ通電した場 合、デバイスは簡単に破壊に至る。これまでの有機半導体 発展の歴史は、"電流密度上昇との戦い"と捉えることも できる。有機半導体の最初の成功例は、現在オフィスで毎 日使われているレーザープリンターに内蔵される OPC (organic photoconductor) である。このデバイスは、有機 半導体を光電子変換媒体として利用し、画像情報電子情報 に変換するデバイスである。このデバイスでは、~nA/cm² +



10

図3 CuPc 単層素子の電流-電圧特性(CuPc 膜厚依存性).

Volt (V)

Current density (mA/cm²)

 10^{-1}

10⁻⁴ E 0.1



図4 CuPc 単層素子の電流-電圧特性(デバイスサイズ依存性).

オーダーの電流密度を有機半導体に通電する.そして, OLEDでは、〜mA/cm²オーダーの領域の電流密度を制 御し電気光変換を実現した.有機レーザーダイオードで は、さらに、これまで誰も達成したことがない〜kA/cm² オーダーの大電流密度実現への挑戦と捉えることができ る.

有機半導体レーザーダイオードを実現するためには,第 一に,電流励起により反転分布を形成する必要がある.反 転分布を形成させるための光励起エネルギーを電流密度に 換算すると、少なくとも電流密度 $J\sim1000 \text{ A/cm}^2$ に達す るキャリヤー注入が必要となる.しかしながら、従来の基 本的な α -NPD/Alq₃のOLED構造では,最大電流密度 $J_{\text{max}}\sim10 \text{ A/cm}^2$ 程度でデバイスは容易に破壊されてしま い、電流励起による反転分布の形成は到底できないことに なる.そこで、まず、有機材料を用いて1000 A/cm²の高 電流密度まで耐えるデバイス構造、有機材料の設計が必要 になる²³.

まず,有機単層デバイスのモデル実験について示す. ITO (indium-tin-oxide)/有機薄膜/MgAg (100 nm)/Ag (10 nm)の素子構造において,有機半導体材料として耐熱性に富む CuPc を用いた実験結果について示す.最大電



流密度 (Jmax)の膜厚依存性を確認するために、素子膜厚 d=100 nm, 75 nm, 50 nm, 25 nm について検討した. また, 陰極サイズ依存性を観測するために, 陰極半径 r= 500 µm から 25 µm についても検討を行った. J-V 特性は 薄膜化することにより著しく低駆動電圧化し、最大電流密 度もJmax 上昇することがわかる(図3).また,有機層の 膜厚が100 nm, 75 nm では J-V 特性は直線的であり transport-limited の伝導特性 (TCLC) を示し, 膜厚が 50 nm, 25 nm では injection-limited の特性 (tunneling 機 構)を示すことから、キャリヤー伝導の律速過程が膜厚に より変化することが示唆される. さらに, 陰極半径を変化 させた場合の J-V 特性において, 陰極面積を小さくする ことで J_{max} は向上し, 有機層の膜厚 d=25 nm および陰 極半径 $r=25 \,\mu\text{m}$ では $J_{\text{max}}=1053 \,\text{A/cm}^2$ を達成した(図 4). この理由として、素子面積当たりのジュール発熱量が 小さくなり、高電流密度が実現できたと考えられる。デバ イス破壊のメカニズムとしては、高電流密度を流すことで ジュール熱が発生し格子振動が活発化し、それによりキャ リヤーの進行が妨げられ、薄膜内に形成された空間電荷に より放電が生じるためと考えられるが,いまだ不明瞭な点 も多い。

さらに、高熱伝導率基板を用いることでデバイス破壊の 原因であるジュール熱を薄膜内から効率よく逃がし、さら なる最大電流密度の実現が可能である.基板の熱伝導率に よる最大電流密度依存性を調べるためにガラス、サファイ ア、シリコン基板にデバイスを構成した結果について示 j^{17} .それぞれの基板の熱伝導率はガラス基板 1.1 W/mK、 サファイア基板 46 W/mK、シリコン基板 148 W/mK であ る.ガラス基板では J_{max} =1053 A/cm² であったが、サフ ァイア基板では J_{max} =4026 A/cm² を,さらにシリコン基 板では J_{max} =12222 A/cm² を達成した(図 5).シリコン 基板での J_{max} はガラス基板での J_{max} の 10 倍以上の値であ

558 (4)

光 学



る.また、シリコン基板での J-V 特性の電極サイズ依存 性を比較したところ、低電流密度域 ($J \le 10^3 \text{ mA/cm}^2$) で はどの電極サイズにおいても同様の J-V 特性を示すのに 対して、高電流密度域においては J-V 特性に顕著な違い が現れることが確認された。これらの特異な J-V 特性の 違いは、デバイスサイズに依存してキャリヤートラップの 分布が異なることが推察される。現在では、リソグラフィ ーの手法を用いてさらなる高電流化の検討が進み、MA/ cm²を超える電流密度も実現可能となった²⁴⁾.本来絶縁体 的な性質を有する有機半導体薄膜に、適切な電極と放熱を 考慮すれば、MA/cm² 以上の電流密度を流すことが可能 となったのである。また、電流励起発光が可能な p-n 接 合型有機積層薄膜構造においても~1000 A/cm² に達する 高電流密度が実現できている²⁵⁾.

3. レーザー活性材料(蛍光・リン光材料)(低閾値での反転分布形成)

現在まで、レーザー色素としてスチリルアミン系、クマ リン系、シアニン系材料などさまざまな分子骨格が知られ ている。有機半導体レーザー実現のためには、これらのレ ーザー色素を適切なホスト媒体中に分散し、濃度消光を抑 制する必要がある。また、ホストでのキャリヤー再結合後 ゲストへのエネルギー移動、もしくはゲスト分子による直 接的なキャリヤー再結合による励起子の生成が必要であ る。よって、電流励起に適したホスト-ゲスト系材料の選 択が必要であり、OLEDでドーパントとして実績のある 材料が有効である。本章では、おもに、スチリル系材料の 分子設計指針とデバイス設計について述べる。

まず,スチリルベンゼン誘導体(図6)のASE特性に

35 巻 11 号 (2006)

表1 スチリル系レーザー材料の基礎光学物性.

+

	λ_{ASE} (nm)	$\phi_{ m PL} \ (\%)$	τ (ns)	$k_{\rm r} \ (imes 10^8 { m s}^{-1})$	$E_{\rm th}$ ($\mu { m J/cm^2}$)	$\sigma_{\rm em} \ (imes 10^{-16} { m s}^{-1})$
SBD-1	474	62 ± 3	1.8	3.4	1.2 ± 0.20	0.97
SBD-4	504	92 ± 2	2.2	4.4	9.5 ± 1.0	1.54
BSB-Cz	462	99 ± 1	1.0	10	0.32 ± 0.05	2.70
BSB-Me	505	92 ± 3	1.0	9.1	0.78 ± 0.10	2.66
BSB-OMe	530	$90\!\pm\!1$	1.2	7.2	0.90 ± 0.10	2.33
BSB-CN	586	55 ± 2	1.5	3.7	2.35 ± 0.10	1.84

ついて述べる^{15,16)}. CBP をホストとして, スチリルベン ゼン系蛍光材料(SBD)を6wt%ドープした薄膜の光励 起下での ASE 特性について示す。特にダイマー骨格を有 する bis-styrylbenzene derivatives (BSB) は、きわめて 低い閾値 (E_{th}~1.0 µJ/cm²) を示すことがわかる. 一方, ヘテロ環を含有する分子は ASE 閾値が 20~100 µJ/cm² と高く,アゾメチン骨格においては>100 µJ/cm²の励起 エネルギーを与えても発光スペクトルの狭帯域化が生じな い.ASE 閾値の支配因子を解明するために、PL 絶対量 子効率 (ϕ_f), 蛍光寿命 (τ_f), 自然放射失活速度定数 (k_f), triplet-triplet absorption, $n^-\pi^*$ 遷移の自己吸収による ASE の抑制原因についてまとめる(表1).その結果、ASE 閾値と ϕ_{f} , τ_{f} の間には直接的な相関はみられないが, k_{f} と は大きな相関がみられる。低閾値材料では $k_{\rm c} \sim 8 \times 10^8 \, {\rm s}^{-1}$, 高閾値材料では kr~4×10⁸ s⁻¹, ASE 不活性な材料では k_r~1×10⁸ s⁻¹となり, k_rの大きさで閾値の大小を判別で きることがわかる。また、ヘテロ環を含有する高閾値材料 は $n-\pi^*$ 遷移による自己吸収がASE 抑制の原因である. さらに、ダイマー型の4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz) はきわめてすぐれた ASE 特性を有す る. BSB-Cz は発振波長 (λ_{ASE}) = 461 nm, E_{th} = 0.5±0.1 μJ/cm²であり、これまで検討したスチリル系蛍光材料の 中で最も低い閾値を示した15). PL 強度,発光寿命は温度 依存性を示さないことから, 室温においても非放射失活が 完全抑制されている。蛍光寿命は r~1.0 ns の短い値を示 し、蛍光量子収率は~100%に達し、放射失活速度定数も k=1×10° s⁻¹の大きな速度定数を有することがわかった.

BSB-Cz の ASE 発振波長は,PL スペクトルにおける 0-1 遷移に対応する.ここで,SBD の放射速度定数(k_r), 誘導放出断面積(σ_{em})と吸収断面積(σ_{ABS})の算出を行 う. $k_r(k_r = \eta_{PL}/\tau_r$)は、各共蒸着薄膜の蛍光寿命(τ_r)と PL 量子効率(η_{PL})を用いて算出を行った. σ_{em} は、各共 蒸着薄膜における絶対蛍光量子収率と蛍光寿命を用い、以 下の式により求めた^{26,27)}.

$$\sigma_{\rm em}(\lambda) = \frac{\lambda^4 E_{\rm f}(\lambda)}{8\pi n^2(\lambda) c\tau_{\rm f}}$$
(1)



図7 BSB-CzのASEスペクトル, S-S, T-T 吸収スペクトル.

$$n_{\rm f} = \int E_{\rm f}(\lambda) \,\mathrm{d}\lambda \tag{2}$$

ここで、 $E_{\rm f}(\lambda)$ は量子収率分布、 $n(\lambda)$ は各波長における 屈折率、 $\tau_{\rm f}$ は蛍光寿命である。屈折率をn=1.8とした。 吸収断面積 $\sigma_{\rm ABS}^{28}$ は、以下の式により求めた。

$$\sigma_{\text{ABS,Sol}}(\lambda) = \frac{1000\varepsilon(\lambda)\ln 10}{N_{\text{A}}} \quad (3)$$

ここで、 $\epsilon(\lambda)$ はモル吸光係数、 N_A はアボガドロ数であ る.各共蒸着薄膜における k_r ならびに σ_{em} とASE発振閾 値 E_{th} との間には、強い相関関係が観測された。ダイマー 型である BSB-Cz、BSB-Me、BSB-OMe を活性材料とし た薄膜における ASE 発振閾値は 1 μ J/cm² 以下となり、特 に、6 wt%-BSB-Cz: CBP 薄膜では、 σ_{em} も 2.7×10⁻¹⁶ cm² と最も大きな値が得られている。しかしながら、SBD-4: CBP 共蒸着薄膜では、SBD-1: CBP 共蒸着薄膜と比較し て k_r 、 σ_{em} ともに大きいにもかかわらず、発振閾値は E_{th} = 9.5±1 μ J/cm² と高い値を示し、高励起強度において発光 強度の飽和が観測された。このことは、6 wt%-SBD-4: CBP 共蒸着薄膜において発光を阻害する因子が存在する ことを示唆している。ここで、有効誘導放出断面積は、誘 導放出断面積と損失にかかわる断面積(吸収断面積、励起 状態吸収断面積)との差で式(4)のように与えられる。

$$\sigma_{\text{emeff}} = \sigma_{\text{em}} - (\sigma_{\text{ABS}} + \sigma_{\text{SS}} + \sigma_{\text{TT}}) \qquad (4)$$

ここで、 σ_{emeff} は有効誘導放出断面積、 σ_{em} は誘導放出断面積、 σ_{ss} は一重項励起状態吸収断面積であり、 σ_{TT} は三 重項励起状態吸収断面積である。SBD-4:CBP共蒸着薄 膜のASE発振波長である λ =498 nm での吸収断面積は $\sigma_{ABS} < 10^{-19}$ cm²以下であり、影響は無視できると考える。 そこで、他の支配因子として、励起状態吸収による影響を 検討した。一重項励起状態吸収と三重項励起状態吸収は, いずれの共蒸着薄膜においても観測されたが、SBD-1の ASE発振波長には三重項励起状態吸収は存在するものの、 一重項励起状態吸収は存在しない。一方、SBD-4 におい ては、発光波長域に一重項励起状態吸収と三重項励起状態 吸収が存在していることがわかった。これらの結果より、 強励起下において一重項励起吸収が生じることによって、 反転分布の形勢が阻害されて、誘導放出に至らないと考え られる。図7に最も低い ASE 発振閾値を示した6wt%-BSB-Cz:CBP 共蒸着薄膜の誘導放出断面積と吸収断面積 のスペクトル、励起状態吸収のスペクトルを示す。このよ うに、BSB-Cz においては一重項励起状態吸収、三重項励 起状態吸収ともに ASE 発振波長に存在しない。6wt%-BSB-Cz:CBP 共蒸着薄膜が非常に低い ASE 発振閾値を 示す原因は、高い放射速度定数(大きな誘導放出断面積), 吸収断面積がASE発振波長において<10⁻¹⁹ cm² と小さ いこと、さらに励起状態吸収が存在しないために有効誘導 放出断面積が非常に大きくなるためであると結論できる。

4. 電流励起可能なデバイス構造への展開

有機半導体レーザー実現のためには,大別して有機薄膜 積層構造(OLED型)とFET構造が考えられる。OLED 型では、電子とホールおよび生成した励起子を発光層内部 に有効に閉じこめるために,ダブルヘテロ構造を基本構造 として考える.このデバイス構造は OLED の延長線上に あるため、これまでの有機 LED の設計指針が生かせるこ と, 有機材料の選択の幅が比較的広いことが特徴として挙 げられる.ただし、有機層が~100 nm と薄いために、陰 極として金属電極を用いた場合、電極での伝搬ロス(光吸 収)が大きく,光を有効に導波することができない問題点 が生じる。そこで、ITO 等の透明電極を陽極と陰極の両 方に用いる必要がある。現在,筆者らが検討を進めている デバイス構造のひとつとして, ITO(30 nm)/α-NPD(20 nm)/CBP:BSB[6 wt%](70 nm)/BCP(20 nm)/Alq₃(20 nm)/MgAg(X nm)/ITO(30 nm)の透明デバイス構造が ある¹⁵⁾. 光励起実験の結果, MgAg 層の膜厚が1nm から 3 nm の間では、明瞭な ASE が観測されている(図 8). 特に、MgAg 膜厚が1nm においては、最も低い ASE 閾 値 9.0±1.8 µJ/cm² が得られ,光励起下において電流励起 可能なデバイス構造での ASE が実現された。今後,電流 励起による ASE の実現を目指してデバイスサイズの微細 化や,DFB などの光共振器の導入が必要である.

一方,最近では、OLED構造に加え、トランジスター 構造でも発光デバイスを構築できるようになってきた。発 光性トランジスターの火付け役は,現在ではデータの捏造 により論文が取り下げられてしまったが,LucentのSchön によるオリゴチオフェンを用いた発光性トランジスターの 報告(アイディア)である²⁹⁾.その後,現実に、テトラセ

光 学



図8 電流励起可能なレーザー構造からの光励起下における ASE 特性.

ン³⁰⁾, PPV 系ポリマー³¹⁾, チオフェン系オリゴマー³²⁾等 のp型性の有機半導体を用いて、実際にドレイン電極近 傍での発光が確認された.また,最近では,テトラフェニ ルピレン誘導体(TPPy)を用いることで,飛躍的に発光 効率が向上し、1%に達するEL発光効率が実現されてい る³³⁾。発光性トランジスターの作動メカニズムを示す(図 9). ゲート電圧の印加によってホールが電極と有機層の間 に蓄積されるが、ソース・ドレイン間の電圧を上昇させる ことにより、ドレイン電極近傍でピンチオフ点とよばれる ホール蓄積が排除された領域が形成される。そして、この ピンチオフ点領域にドレイン電極との界面に強電界が形成 され,電子注入が促進されると考えられる. さらに, EL 効率を向上するために, ambipolar 性の有機半導体の開発 が急務であり,現在,いくつかの ambipolar デバイスが 実現されている^{34,35)}. 有機物を用いたトランジスターに関 する研究の歴史は古く,1980年代初頭に先駆的な有機ト ランジスターが報告されたが³⁶⁾,最近では,材料・デバイ スに関する知見が急速に進み、テトラセン、ルブレンなど の縮合多環芳香族化合物を用いることにより、電界効果移 動度として~10 cm²/Vs に達する値も実現されている³⁷⁾. トランジスター構造による EL 発光は電子的,光学的な自 由度が高く, 有機半導体レーザーに適したデバイスであ り、今後の新展開が期待される.

5. 高電流密度下での励起子 annihilation 過程

励起子を高密度で生成すると、通常の濃度ではみられない励起子の相互作用が生じる。光励起下においては、一重 項一重項励起子失活(singlet-singlet annihilation: SSA) や三重項-三重項励起子失活(triplet-triplet annihilation: TTA)が活発に生じる。一方、電流励起下では、これらの 現象に加え一重項励起子-電荷消滅機構(singlet-polaron

35 巻 11 号 (2006)



図9 発光性トランジスターの模式図と作動機構.



annihilation: SPA) が発生する³⁷⁾. 図 10 に,透明デバイ スである ITO/ α -NPD/CBP+BSB(6 wt%)/BCP/Alq₃/ $MgAg/ITO の \eta_{ext}$ /特性を示す. このように, EL 量子 効率が電流密度の上昇とともに急速に低下する様子が観測 される.この現象は、SPA モデル $(\eta_{sp}/\eta_0=1/(1+(J/$ J_{e}) \land (1/(m+1))) によるフィッティングと良好な一致を 示すことから,電流密度の上昇に伴い,過剰な電荷と励起 子が非放射失活的な非放射的な相互作用を生じ,励起子の 失活が生じていることを意味している²¹⁾。このモデルに基 づき 1000 A/cm² 以上での発光効率を予測すると、このデ バイス構造での ASE 閾値を電流密度に換算した値である 3840 A/cm²では、外部量子効率が 0.1% まで低下する。 電流励起による ASE を実現するためには, polaron 失活 による発光効率低下の抑制が不可欠である. 有機層中での 電荷のトラップを抑制するなど新たなデバイス構造の改善 が必要である.

文 献

- P. P. Sorokin and J. R. Lankard: "Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine," IBM J. Res. Dev., 10 (1966) 162–163.
- 2) F. P. Schäfer, W. Schmidt and J. Volze: "Organic dye solution laser," Appl. Phys. Lett., 9 (1966) 306-309.
- B. H. Soffer and B. B. McFarland: "Continuously tunable narrow-band organic dye lasers," Appl. Phys. Lett., 10 (1967) 266-267.
- 4) P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi and E. C. Hammond: "Flush-lump pumped organic-dye lasers," J. Chem. Phys., 48 (1968) 4726-4741.
- P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi and A. Lurio: "Frequency-locking of organic dye lasers to atomic resonance lines," Appl. Phys. Lett., 15 (1969) 179–181.
- N. Tessler, G. J. Denton and R. H. Friend: "Lasing from conjugated-polymer microcavities," Nature (London), 382 (1996) 695-697.
- S. V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellermann, Z. V. Vardeny and K. Yoshino: "Mirrorless lasing in conducting polymer poly (2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenevinylene) films," Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L1371-L1373.
- F. Hide, M. A. diaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei and A. J. Heeger: "Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials," Science, 273 (1996) 1833–1836.
- V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows and S. R. Forrest: "Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices," Nature (London), 389 (1997) 362-364.
- M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher and Z. Bao: "Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer," Nature (London), 389 (1997) 466-469.
- N. Tessler: "Lasers based on semiconducting organic materials," Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 5 (1999) 363-370.
- 12) H. Yamamoto, T. Oyamada, H. Sasabe and C. Adachi: "Amplified spontaneous emission under optical pumping from an organic semiconductor laser structure equipped with transparent carrier injection electrodes," Appl. Phys. Lett., 84 (2003) 1401-1403.
- C. Adachi, M. A. Baldo and S. R. Forrest: "Electroluminescence mechanism in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host," J. Appl. Phys., 90 (2001) 5048-5055.
- 14)安達千波矢:"電界発光機能を有する有機薄膜",先端技術学 生論文(日本工業新聞社,1989).
- 15) T. Aimono, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe and C. Adachi: "100% fluorescence efficiency of 4, 4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl in a solid film and the very low amplified spontaneous emission threshold," Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 071110-071112.
- 16) H. Nakanotani, H. Sasabe and C. Adachi: "Low lasing threshold in organic distributed feedback solid state lasers using bisstyrylbenzene derivative as active material," Proc. SPIE, 5937 (2005) 59370W-1-7.
- 17) H. Yamamoto, H. Kasajima, W. Yokoyama, H. Sasabe and C. Adachi: "Extremely-high-density carrier injection and transport over 12000 A/cm² into organic thin films," Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 083502-083504.
- 18) H. Nakanotani, T. Oyamada, Y. Kawamura, H. Sasabe and C. Adachi: "Injection and transport of high current density over 1000 A/cm² in organic light emitting diodes under

pulse excitation," Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 3659-3662.

- 19) M. A. Baldo, C. Adachi and S. R. Forrest: "Transient analysis of organic electrophosphorescence. II Transient analysis of triplet-triplet annihilation," Phys. Rev. B, 62 (2000) 10967-10977.
- 20) M. A. Baldo, R. J. Holmes and S. R. Forrest: "Prospects for electrically pumped organic lasers," Phys. Rev. B, 66 (2002) 035321.
- 21) H. Nakanotani, H. Sasabe and C. Adachi: "Singlet-singlet and singlet-heat annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density," Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 213506-1–3.
- 22) C. Adachi, M. A. Baldo and S. R. Forrest: "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device," J. Appl. Phys., 90 (2001) 5048-5051.
- 23) W. Yokoyama, H. Sasabe and C. Adachi: "Carrier injection and transport of steady-state high current density exceeding 1000 A/cm² in organic thin films," Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letter), 42 (2003) L1353-1355.
- 24) 松島敏則, 雀部博之, 安達千波矢: "1 μm² 以下の素子面積 を有する CuPC 薄膜素子のキャリヤ伝導機種", 第 53 回応用 物理学関係連合講演会, 24a-ZK-6.
- 25) H. Nakanotani, T. Oyamada, Y. Kawamura, H. Sasabe and C. Adachi: "Injection and transport of high current density over 1000 A/cm² in organic light emitting diodes under pulse excitation," Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 3659–3662.
- 26) A. V. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer and G. Wagenblast: "Absorption and emission spectroscopic investigation of cyanovinyldiethylaniline dye vapors," Chem. Phys., 142 (1990) 123-131.
- 27) W. Holzer, A. Penzkofer, T. Schmitt, A. Hartmann, C. Bader, H. Tillmann, D. Raabe, R. Stockmann and H.-H. Hörhold: "Amplified spontaneous emission in neat films of arylene-vinylene polymers," Opt. Quantum Electron., 33 (2001) 121-150.
- 28) X. Liu, C. Py, Y. Tao, Y. Li, J. Ding and M. Day: "Lowthreshold amplified spontaneous emission and laser emission in a polyfluorene derivative," Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 2727-2729.
- 29) J. H. Schön, Ch. Kloc, R. C. Haddon and B. Batlogg: "A superconducting field-effect switch," Science, 288 (2000) 656-658.
- 30) A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel and H. von Seggern: "Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film," Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 157406-1-4.
- 31) T. Sakanoue, E. Fujiwara, R. Yamada and H. Tada: "Visible light emission from polymer-based field-effect transistors," Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 3037–3039.
- 32) T. Oyamada, S. Okuyama, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe and C. Adachi: "Electroluminescence of 2,4-bis(4-(2'-thiophene-yl)phenyl) thiophene in organic light-emitting field effect transistors," Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 093505.
- 33) T. Oyamada, H. Uchiuzo, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe and C. Adachi: "Lateral organic light-emitting diode with field-effect transistor characteristics," J. Appl. Phys., 98 (2005) 074506-1–7.
- 34) J. Zaumseil, R. H. Friend and H. Sirringhaus: "Spatial control of the recombination zone in an ambipolar lightemitting organic transistor," Nat. Mater., 5 (2006) 69-74.
- 35) F. Dinelli, R. Capelli, M. A. Loi, M. Murgia, M. Muccini, A. Facchetti and T. J. Marks: "High-mobility ambipolar transport in organic light-emitting transistors," Adv. Mater., 18

-

(2006) 1416-1420.

- 36) K. Kudo, M. Yamashita and T. Moriizumi: "Field effect measurement of organic dye films," Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) 130–131.
- 37) V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov and

M. E. Gershenson: "Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility $\sim 8 \text{ cm}^2/\text{V} \text{ s}$," Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 3504–3506.

(2006年6月14日受理)

+