

微小正弦波重畳型変位電流評価法の提案と電気化学発光セルの評価

○平賀 太一¹ 田中 有弥^{1,2} 石井 久夫^{1,2}

¹千葉大学大学院工学研究院, ²千葉大学先進科学センター

E-mail: † afua2309@chiba-u.jp

変位電流評価法やインピーダンス分光法などの容量・電圧測定は、電荷の挙動を観測できる有力な手段である。しかし、これらの方法では電荷の注入や放出過程等の過渡状態におけるインピーダンス (Z) の観測が困難であった。そこで本研究では、この問題を解決するための手法として三角波に微小な正弦波を印加した電圧を用いる微小正弦波重畳型変位電流評価法を提案する。本測定法を用いて電気化学発光セルの評価を行い、 Z を forward と backward にわけて定量的に抽出することに成功した。

<緒言>

近年、有機 EL 素子よりもシンプルな素子構造を有し、かつ電極材料選択の自由度も高い電気化学発光セル (Light-Emitting Electrochemical Cell: LEC) が注目を集めている。一般的に LEC は、発光半導体ポリマーとイオン液体等の電解質からなる発光層が、上下電極でサンドイッチされた構造をしている。素子に外部電圧を印加すると、イオン液体等の電解質からなる発光層中の可動イオンが電極に移動して、界面で電気二重層 (EDL) を形成し、その後電極から注入したホールと電子が素子内で再結合することで発光にいたる [1]。つまり LEC の動的プロセスを解明し素子の高性能化を実現するためには、電荷とイオンの挙動を同時にかつ詳細に調べる必要がある。これまでに素子に正弦波と直流電圧を印加するインピーダンス分光 (IS) [2] や、三角波電圧を用いる変位電流評価法 (DCM) [3] 等の容量-電圧測定 (CV) によってその評価が行われてきた。それぞれ IS では、AC と DC の和を利用することによって定常状態におけるインピーダンス (Z) の定量的な評価を、DCM では過渡的な電荷の挙動を評価することができる。しかしながら、従来の方法では電荷の注入や放出過程等の時間スケールにおける Z の評価が困難であった。そこで本研究では正弦波と三角波を組み合わせた微小正弦波重畳型変位電流評価法 (AC voltage superposition type - displacement current measurement : AC-DCM) を提案する。本測定を用いて LEC の評価を行った。

<原理>

DCM は素子に三角波電圧 (V) を印加し、流れる電流 ($I = C \cdot dV/dt$, C は実効的な容量) を測定することで、電荷の注入と放出過程を分離して観測できる手法である。 dV/dt が正負の場合をそれぞれ、

forward, backward scan とよぶ。一方、AC-DCM では三角波 (V_{tri}) に微小な正弦波 ($V_{ac} = V e^{j\omega t}$, 図 1 の実線) を重畳した電圧 (V_{add} , 図 1 の破線) を素子に印加する。例えば静電容量が C の理想コンデンサに AC-DCM を適用した場合は、応答電流 (I_{out} , 図 1 の点線) として、 V_{tri} による $I_{tri} = C \cdot (V_{tri}/dt)$ 成分と V_{ac} による $I_{ac} = I e^{j(\omega t + \theta)}$ の 2 つの和の電流が流れる。ここで、 θ は V_{ac} と I_{ac} の位相差である。つまり AC-DCM においては、 $Z = (|V_{ac}|/|I_{ac}|) \cdot e^{j\theta}$ の関係式より、 Z の時間依存性、つまり Z を forward, backward scan に分離して算出することができる。

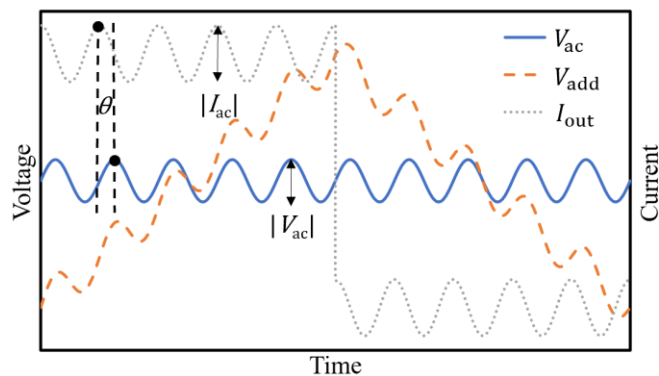


図 1 コンデンサにおける AC-DCM の印加電圧 (破線) および応答電流 (点線)。実線は三角波電圧に重畳した交流電圧。

<実験>

素子構造は [ITO/Super Yellow (SY) + Ionic liquid (P₆₆₆₁₄-TFSA)/Ag (80 nm)] (図 2) とした。発光層は SY と P₆₆₆₁₄-TFSA が質量換算で 4:1 となるようにした混合溶液を用いて、ITO 基板上にスピコート法により成膜し、90℃で 45 分間加熱しアニール処理をした。これら一連の作業はすべて窒素雰囲気下で行った。Ag 電極は真空蒸着法により製膜した。

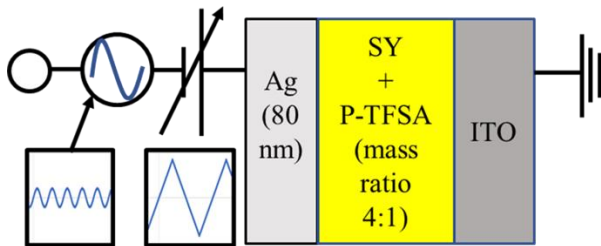


図 2 LEC の素子構造

図 3 に AC-DCM の測定系を示す。2 チャンネルのファンクションジェネレータ (WF1974, エヌエフ回路設計ブロック:nf) で V_{ac} と V_{tri} を出力し、それを装置内部で直列に接続して素子に印加した。応答電流 (I_{out}) は IV アンプ (CA5350, nf) で電圧 (V_{out}) に変換し、オシロスコープ (DPO2014B, Tektronix) で測定した。また図に示す通り、 V_{ac} 、 V_{add} を本オシロスコープで測定した。実際の AC-DCM の実験では V_{tri} の範囲を $-0.5 \sim 2.5$ V、周波数 f を 100 Hz、 V_{ac} の振幅を 50 mV_{pp}、周波数を 10 kHz として、図 2 に示す LEC に適用した。

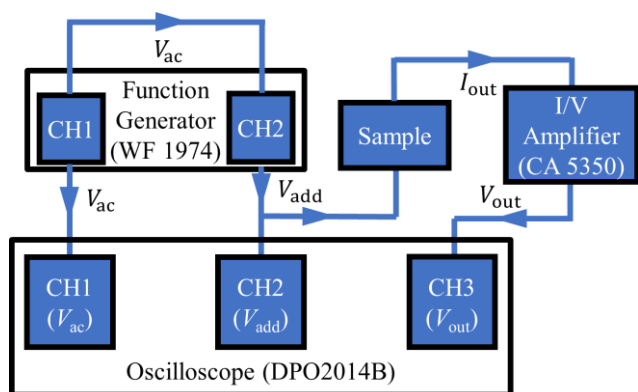


図 3 AC-DCM の測定系

<結果・考察>

図 4 に素子に印加した電圧と応答電流の時間依存性を示す。また挿入図は結果の一部を拡大したものである。電圧を増加させると電流は増加し ($-5 \text{ ms} < t \leq 0 \text{ ms}$)、電圧の減少に伴い電流は減少していることがわかる ($0 \text{ ms} < t \leq 5 \text{ ms}$)。また挿入図を見ればわかるとおり、電圧だけではなく、電流にも交流成分が見て取れる。この結果は LEC の場合であっても Z を抽出できることを示している。

図 4 から $|V_{ac}|$ 、 $|I_{ac}|$ 、 θ を抽出し、各電圧における Z を求めた。その結果を図 5 に示す。forward, backward scan の Z をそれぞれ四角、丸で図示している。まずどちらの Z も電圧を増加させていくに従って減少していく ($0 \leq V_{add} \leq 2.5 \text{ V}$)。これは電気化学ドーピングにより素子の導電率が増加した

ためと考えられる。また非常に興味深いことに、backward scan より forward scan の方が Z が大きい ($Z_{back} < Z_{for}$)。この結果は、電圧の forward scan と backward scan で EDL の形成消滅過程に違いがあることを示唆している。

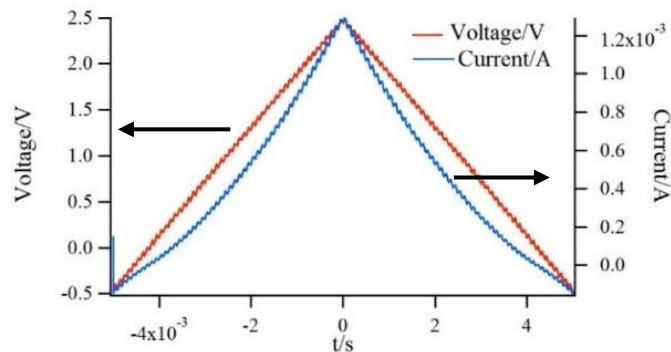


図 4 LEC の AC-DCM 波形

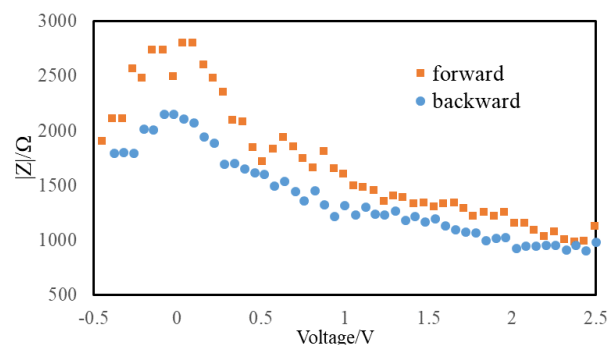


図 5 LEC の Z の変化

<まとめ>

素子の電荷の注入や放出等の過渡状態における Z の観測のための手法として AC-DCM を提案した。本測定法を用いて LEC の Z を forward と backward で定量的に分離して抽出した。その結果 $Z_{back} < Z_{for}$ であることがわかった。これは掃引の行き帰りで EDL の形成消滅過程に違いがあることを示唆している。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 17K17640 の助成を受けたものです。また、電気化学発光セルの作製法をご教示くださいました明治大学野口裕准教授に御礼申し上げます。

文 献

- [1] J. D. Slinker *et al.*, Nature Materials, 6, 894-899 (2007)
- [2] Antoni Munar *et al.*, Adv. Optical Mater. **2012**, 22, 1511-1517 (2012)
- [3] Y. Noguchi *et al.*, Adv. Optical Mater. **2018**, 1800318 (2018)