

定常およびパルス光励起による TADF 材料の発光強度の温度依存性について

On temperature dependence of photoluminescence by CW and pulse excitation in a thermally activated delayed fluorescence emitter

大阪府大工¹, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研², 九大 OPERA³, 九大 WPI-I²CNER⁴

○丹羽 顕嗣¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 合志 憲一^{3,4}, 安達 千波矢^{3,4}, 内藤 裕義^{1,2}

Osaka Pref. Univ.¹, RIMED², OPERA, Kyushu Univ.³, WPI-I²CNER, Kyushu Univ.⁴

○Akitsugu Niwa¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Takashi Nagase^{1,2}, Kenichi Goushi^{3,4}, Chihaya Adachi^{3,4}, Hiroyoshi Naito^{1,2}

E-mail: niwa@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに

一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーギャップ (ΔE_{ST}) が小さい熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料では、室温でも逆項間交差が起こるため、三重項励起状態を遅延蛍光として有効に利用することができ、新しい有機 EL の発光体として注目されている[1]。

このような新しい材料系において、励起状態の緩和過程を定量的に理解することは、材料開発の指針を得る上で重要である。我々は前回、CW レーザーで発光量子効率 (PLQE) の温度依存性を測定すると、低温域で熱活性が抑制され PLQE が急激に減少することを報告し (図 1 (a) 参照)、またこの温度依存性から ΔE_{ST} を見積もる手法について提案した[3]。一方、パルスレーザーを用いて PLQE の温度依存性を測定すると、特定の温度で急激に低下するような様子は見られず、温度上昇とともに、ゆるやかに増大していく様子が観測される[2]。しかし光源の性質によってこのような違いが現れる原因は明らかではない。そこで本研究では実験および計算により、この違いの原因を明らかにすることを試みた。

実験

本研究では TADF 材料として 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) を用い[1]、ホスト材料 1,3-bis(9-carbazolyl) benzene (m-CP) に 5wt% ドープした薄膜をスピコート法により製膜した。発光測定には He-Cd レーザー ($\lambda = 325$ nm)、Nd:YAG レーザー ($\lambda = 355$ nm)、CCD 分光器を用い、室温から極低温 (6.5 K) における発光強度を測定した。

結果および考察

図 1 には、CW レーザーとパルスレーザーを励起光源に用いた場合の発光強度 (PLQE) の温度依存性を示す。図 1(b)では、蒸着膜同様に[2]、スピコート膜でも直線

的な変化が確認された。次に一重項励起状態 $n(t)$ と三重項励起状態 $m(t)$ についてレート方程式をたて、解析解から得られた緩和レートをを用いて[3]、三重項励起状態密度の変化について調べた。その結果、CW レーザーの場合は、三重項励起状態密度が 100K 以下で 2 桁程度増大するのに対し、パルスレーザーの場合は三重項励起状態密度の最大値は数%~数十%しか変化しないことが分かった。すなわち、パルスレーザーの結果では、三重項-三重項対消滅の影響がそれほど深刻には作用しないため、結果として逆項間交差が抑制されても急激な発光効率の低下につながらないことが分かった。

参考文献

- [1] A. Endo *et al.*, Adv. Mater., **21**, 4802 (2009).
- [2] H. Uoyama *et al.*, Nature, **492**, 234 (2012).
- [3] 丹羽 他: 第 60 回春応物 29p-G13-6 (2013).

謝辞

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成された。

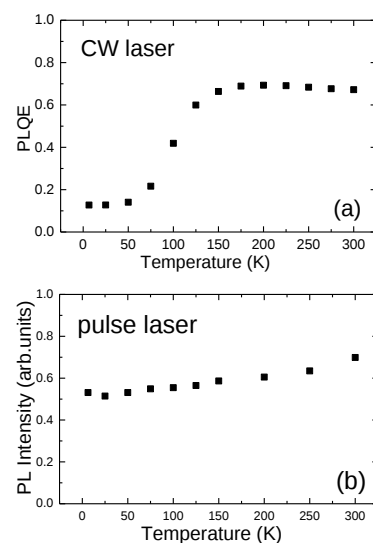


Fig. 1 Temperature dependence of PLQE of 5wt% 4CzIPN:m-CP thin films measured with (a) a CW laser (b) a pulse laser