TADF 薄膜の光誘導吸収温度依存における高次三重項励起状態の影響

Effect of the higher triplet excited state on temperature dependence of photoinduced absorption in TADF thin films

^O丹羽 顕嗣¹、高木 絢生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}

(1. 大阪府大工、2. 大阪府大 RIMED、3. 九大 OPERA、4. 九大 WPI-I²CNER)

^OA. Niwa¹, K. Takaki¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, K. Goushi^{3,4}, C. Adachi^{3,4}, H. Naito^{1,2}

(1.Osaka Pref. Univ., 2.RIMED, 3.OPERA, Kyushu Univ., 4.WPI-I²CNER, Kyushu Univ.)

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

はじめに 熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は、 低コストで高効率発光を示すことから注目さ れており[1]、その光電子物性に関する研究が 盛んに行われている。近年、佐藤らの分子軌道 計算により、TADF 材料の緩和過程には高次の 三重項励起状態(T_n {n > 1})が大きく関与し ている可能性が示された[2]。我々も、そのよ うな高次の励起状態を考慮したところ、発光緩 和速度や発光スペクトルの温度依存性がかな り詳細に説明できることが分かった[3]。本研 究では、さらに三重項励起状態密度の温度およ び励起光強度依存性を光誘導吸収(PIA)測定 により調べ、T_n準位を考慮した数値計算によ り再現できるかどうかを検討した。その結果、 一重項・三重項対消滅(STA)と三重項・三重 項対消滅(TTA)も考慮した速度方程式により、 実験結果を良く再現できることが分かったの で、その結果について報告する。

実験 TADF 材料には 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)を用いた。 薄膜試料はスピンコート法によりサファイヤ 基盤上に製膜した。PIA 測定では、ポンプ光と して He-Cd レーザーを使用した。

<u>結果および考察</u> 図1(a)に6.5 Kから125 K までの PIA スペクトルを示す。変調周波数測 定による励起寿命の評価から、これらの信号は 三重項励起状態に起因することが分かってい る[4]。温度が上昇するほど信号強度が小さく なるのは、温度上昇により逆項間交差が促進さ れ三重項励起状態密度が低下するからである。 図1(b)はスペクトルのピーク波長(830 nm) での各温度における PIA 信号の励起光強度依 存性を示す。STA や TTA が作用するため[5]、 傾きは1よりも緩やかとなっている。STA およ び TTA を考慮した速度方程式による数値計算 の結果が図1(b)中の実線である。T_n準位も 考慮することで、他の実験とも整合する物理量 (エネルギーギャップなど)を用いて実験結果 を再現できることが分かった。計算方法などの 詳細については当日報告する。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金及び 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創 出」の助成を受けた。

<u>参考文献</u> [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012). [2] T. Sato *et al.*, J. Mater. Chem. C **3**, 870 (2015). [3] 高木 他: 有機 EL 討論会第 20 回例 会 S5-3 (2015). [4] 丹羽 他: 第 62 回春応物 11a-D3-6 (2015). [5] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 213303 (2014).



Fig. 1(a) Temperature dependence of PIA spectra in 4CzIPN neat thin films (Inset: The chemical structure of 4CzIPN). (b) Photoexcitation intensity dependence of the PIA signals (squares) and calculation results (solid lines).