熱活性化遅延蛍光薄膜における三重項対消滅について -発光スペクトルの励起光強度依存性-

Triplet-triplet annihilation of TADF thin films -Photoexcitation intensity dependence of PL spectra-⁰丹羽 顕嗣¹、長谷山 翔太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 JST-ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト) ^oA. Niwa¹, S. Haseyama¹, 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. JST-ERATO, Kyushu Univ.)

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

はじめに 高効率熱活性化遅延蛍光(TADF)材 料においても励起子対消滅による発光効率の 低下が観測される。特に、三重項励起状態密度 の増大する低温では(4CzIPN[1]では100K以下) 三重項対消滅(TTA)のような励起子対消滅の影 響を強く受ける[2]。

ー般には、蛍光、燐光発光をスペクトル的に 区別して調べられるため、発光効率から励起子 対消滅過程を調べることができる。しかし、 TADF 材料では一重項-三重項エネルギー差が 小さく蛍光、燐光スペクトルの区別が困難であ

ることが難しい。

TADF 材料では、三重項励起状態密度を減少 させる過程である TTA が働くと、定常発光に おける蛍光の比率が増大し、発光スペクトルが ブルーシフトする。本研究では、TTA につい て調べるため、発光スペクトルの励起光強度依 存性を調べた。

<u>実験</u>ホスト材料 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP)中に 4CzIPN を 1,5,10wt%分散した溶液 をスピンコート法により製膜した。ホスト材料 を励起することによる発光特性への影響を除 外するため、波長 377 nm のレーザー(Crysta-Laser)を使用した。4CzIPN:m-CP 薄膜をクライ

オスタット中に設置し低温測定を行った。 結果および考察 図 1(a)に定常発光スペクト ルの励起光強度依存性を示す。極低温の定常発 光スペクトルには蛍光、燐光の両方の情報が含 まれるため、励起光強度が強くなると TTA の 寄与が増大し、スペクトルはブルーシフトする ことが分かる。図1(b)にスペクトルシフト量の 励起光強度依存性を示す。4CzIPN ドープ濃度 が増大するとスペクトルがシフトし始める励 起光強度が減少することが分かる。即ち、ドー プ濃度が低くなると TTA が抑制されることが 分かる。一方で、4CzIPN を 1wt%ドープした m-CP 薄膜でもスペクトルシフトは観測された。 簡単な分子密度計算から、平均 4CzIPN 分子間 距離は約6nmである。これは文献[3]で報告さ れているような、双極子-双極子相互作用によ るエネルギー移動機構を示唆するものと考え られる。

<u>謝辞</u>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」(24102011)の助成を受けた。

<u>参考文献</u> [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012). [2] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 213303 (2014). [3] W. Staroske *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 197402 (2007).



Fig. 1 (a)PL spectra of 5wt% 4CzIPN-doped m-CP thin films (b)Photoexcitation intensity dependence of spectral shift of 1,5,10wt% 4CzIPN-doped m-CP thin films.