

熱活性化遅延蛍光材料の項間交差速度の評価

Estimation of intersystem crossing rate of thermally activated delayed fluorescence emitters

○川手 大輔¹, 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}
(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)

○D. Kawate¹, A. Niwa¹, 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: daisuke.kawate.oe@pc.osakafu-u.ac.jp

はじめに これまで我々は熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料の発光緩和過程に、 S_1 と T_1 に加えて高次の三重項励起状態 T_n も関与することを明らかにしてきた[1,2]。しかし、Fig. 1 に示す 4 準位モデルでは、発光緩和過程に関与する緩和速度定数が多く存在するため、各緩和速度定数を正確に決定することはできていなかった。本研究では、項間交差速度定数 (Fig. 1 における $k_{isc1}+k_{isc2}$) の評価を試みたので、その結果について報告する。

解析 Fig. 1 に T_n を考慮した TADF 材料の 4 準位モデルを示す。室温の場合、励起状態が生成されてから緩和するまでに、ここに示す全ての緩和速度定数が影響するため、解析は極めて複雑である。しかし、逆過程 (k_{risc1} , k_{risc2} , k_{ric}) が無視できる極低温であれば、実験的に観測される速い発光緩和速度 (k_1) は S_1 からの輻射緩和速度と項間交差速度の和 ($k^S+k_{isc1}+k_{isc2}$) に、遅い発光緩和速度 (k_2) は T_1 からの燐光緩和速度 (k^{T1}) になる。さらに、極低温における発光減衰の時刻 $t=0$ の値を 1 に規格化すると、燐光成分の時刻 $t=0$ における発光強度 (I_{phos}) は、次式のように近似できる。

$$I_{phos} = \frac{k_1 - k^S}{k_1} \times \frac{k_2}{k^S} \quad (1)$$

従って、発光緩和速度 k_1 , k_2 及び燐光成分の $t=0$ の値から、 k^S と $k_{isc1}+k_{isc2}$ を求めることができる。

実験 TADF 材料には、1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) 及び 1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN) を用いた。ホスト材料には 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP) を用い、それぞれ 5 wt% の濃度でホスト材料に分散したドーパ膜をスピコート法により成膜した。発光減衰測定は複数の測定手法を用い、 10^{-9} ~ 10^{-3} s までの領域で行った。ただし、励起子の対消滅が生じないように励起光強度を十分に弱くして測定を行った。

結果及び考察 極低温で得られた 4CzIPN の発光減衰曲線を Fig. 2 に示す。固体薄膜中において、4CzIPN 及び 2CzPN の発光減衰は非指数関数的になり、 k_1 , k_2 の値を正確に決めるこ

とができないため、ここでは緩和速度の範囲を決めることにする。4CzIPN の場合、 k_1 と k_2 を Fig. 2 に示す値を用い、式(1)を計算すると、 $k^S=3\sim 5\times 10^7 \text{ s}^{-1}$ となり、 $k_{isc1}+k_{isc2}=2\sim 3\times 10^5 \text{ s}^{-1}$ となる。2CzPN の場合、 $k^S=3\sim 6\times 10^7 \text{ s}^{-1}$ となり、 $k_{isc1}+k_{isc2}=1\sim 3\times 10^4 \text{ s}^{-1}$ となる。極低温において、4 準位モデルにおける項間交差速度定数の値を得ることができた。 $k_{isc1}+k_{isc2}$ は室温と極低温で異なり、その温度依存性については当日議論する。

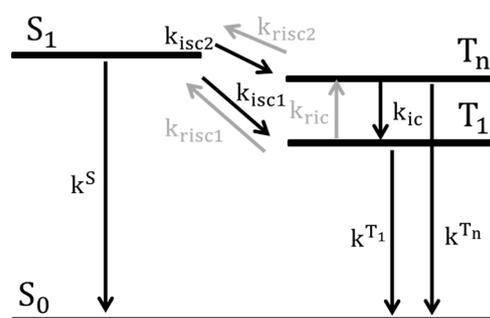


Fig. 1 Energy diagram considering T_n .

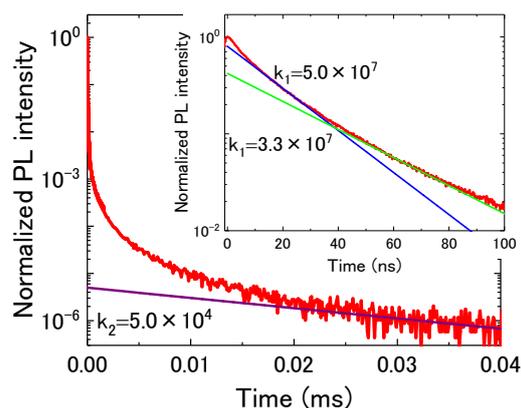


Fig. 2 PL decay curve of 4CzIPN-doped thin film at 10 K.

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金 (17H01265, 15H03883, 15J12038) の助成を受けた。

参考文献 [1] T. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Applied, 7, 034002 (2017). [2] 川手他, 第 63 回応用物理学会秋季学術講演会 17a-P5-8 (2017).