# 時間相関単一光子計数法を用いた TADF 材料の蛍光寿命測定

## Measurements of fluorescence decay components of a TADF emitter by using a time-correlated single photon counting technique

○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)
°A. Niwa[1], S. Haseyama[1], 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: niwa@pe.osakafu-u.ac.jp

**はじめに**　熱活性化遅延蛍光（TADF）材料[1]の緩和過程において、最低次の一重項励起状態（$S_1$）と三重項励起状態（$T_1$）に加えて、高次の三重項励起状態（$T_N$）が発光特性に大きく寄与している可能性を示した[2]。$T_N$ 準位を考慮した 4 準位系の Jablonski diagram を図 1 に示す。図 1 中の速度定数に基づき、[$S_1$]、[$T_1$]、[$T_N$]に関する速度方程式を解くと、3 つの発光緩和速度 $k_1$、$k_2$、$k_3$ が得られ、各励起状態密度の時間変化は 3 つの指数関数の和として表される。

$$A\exp(-k_1 t)+B\exp(-k_2 t)+C\exp(-k_3 t) \quad (1)$$

1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene（4CzIPN）において定めた速度定数を用いて、$k_1$、$k_2$、$k_3$ を計算した結果が図 2 中の実線となる。$k_3$ の温度依存性は逆項間交差速度が増大することに由来する。$k_2$、$k_3$ の計算と実験は良い一致を示したが、$k_1$ の計測は出来ていなかった[2]。そこで本研究では、ピコ秒レーザーを用いた時間相関単一光子計数（TCSPC）法を用いて、$k_1$ の実測を試みた。

**実験**　ホスト材料 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene（m-CP）中に 4CzIPN を 5wt%分散させた溶液をスピンコート法により製膜した。励起光源にはピコ秒レーザー（ALS, PiL037X, 375 nm）を用いた。分光器（HORIBA, iHR320）、単一光子検出器（MPD, SPD-050-CTE）を用い、発光ピーク波長における減衰波形を測定した。

**結果および考察**　図 3 に 300 K において TCSPC 測定により得られた発光減衰波形を示す。$k_1$ を決定するため、式（1）により図 3 の発光減衰波形を再現した。$k_2$、$k_3$ として図 2 中の値（$4\times10^7$ $s^{-1}$、$2\times10^5$ $s^{-1}$）を用いると、$k_1$ は $5\times10^8$ $s^{-1}$ と決定できた。図 2 中の各温度における $k_1$ の計算値と実験値に差はあるものの、提案した 4 準位系のモデル[2]によって 4CzIPN の緩和過程が説明できることが分かった。なお図 3 挿入図に 300 K における $10^{-10}$~$10^{-1}$ s における発光減衰波形を示す。$k_1$、$k_2$、$k_3$ に由来する 3 つの減衰成分があることが分かる。

**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」（24102011）の助成を受けた。

**参考文献**　[1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234, (2012). [2] 長谷山他, 第 63 回春季応用物理学会 20p-W512-12, (2016).

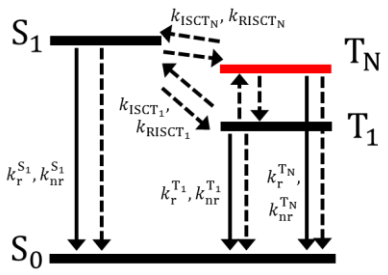


図 1　$T_N$ 準位を考慮した Jablonski diagram。

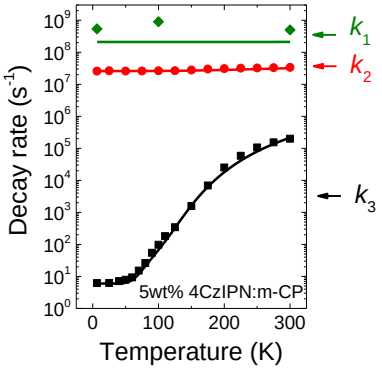


図 2　5wt% 4CzIPN:m-CP ドープ膜の発光緩和速度の温度依存性。実線は図 1 に基づき計算した理論曲線。

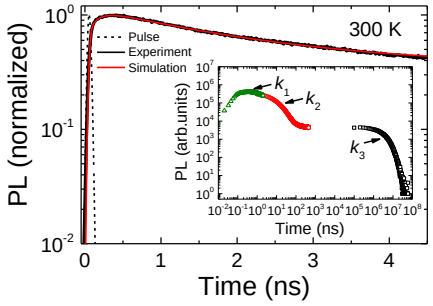


図 3　TCSPC 測定による 4CzIPN ドープ膜の発光減衰波形。挿入図は $k_1$, $k_2$, $k_3$ に対応する発光減衰波形。

© 2017年 応用物理学会