4CzIPN ドープ薄膜における光生成電荷の再結合過程

Recombination process of photogenerated charges in 4CzIPN doped thin film ^o河崎 広空¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 合志 憲一^{3,4,5}, 安達 千波矢^{3,4,5}, 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, 5. 九大 WPI-I²CNER)

^OH. Kawasaki¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, K. Goushi^{3,4,5}, C. Adachi^{3,4,5}, H. Naito^{1,2}

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. OPERA, Kyushu Univ.,

4. JST-ERATO, Kyushu Univ., 5. WPI-I²CNER, Kyushu Univ.)

E-mail: hirotaka.kawasaki.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 近年、高効率で低コストな発光材料 として熱活性化遅延蛍光(TADF)材料が精力的 に研究されている[1]。一部の TADF 材料で実 現される高速な逆項間交差には高次三重項励 起状態の寄与のあることが、過渡発光の温度依 存性などから明らかにされている。最近では、 一重項および三重項励起状態に加え、光励起に より生じた電荷の再結合に関係する発光が実 験的に確認されている[2]。本研究ではこれま で我々が報告してきた特に極低温における発 光特性[3]に対して、この光生成電荷が及ぼす 影響について調べたのでその結果について報 告する。

<u>実験</u>本研究では TADF 材料として 1,2,3,5tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene

(4CzIPN)を用い、1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP)または2,8-bis(diphenyl-phosphoryl)dibenzo[b,d]thiophene (PPT)をホスト材料とした。 薄膜サンプルは全てスピンコート法にて作 製し、4CzIPNのドープ濃度は5 wt%とした。 発光測定の光源として、半導体レーザーからの 矩形パルス(405 nm)またはNd:YAG レーザーか らの ns パルス(355 nm)を用いた。

結果及び考察 先行研究では矩形パルスのパルス幅を広げると蒸着膜内に蓄積される電荷量 が増加し、遅い発光成分が相対的に強くなることが示されている[2]。本研究で用意した 4CzIPNのスピンコート膜でも同様の様子が観 測された(Fig. 1)。本研究の条件では 4CzIPNの みが選択的に励起されることから、4CzIPNからm-CPへ正孔が移動し、電荷が生成したと考えられる(Fig. 2 挿入図)。

Fig. 2 には極低温で測定した発光減衰曲線を 示す。これまで我々は 10⁶s 付近に高次三重項 励起状態からの燐光が観測されると主張して きたが[3]、4CzIPN:m-CP 薄膜では 10⁻⁶~10⁴sの 時間領域に power-law 減衰する発光成分も見ら れる。この成分は、HOMO レベルの深い PPT をホストにすると抑制されること、また時間分 解発光スペクトル測定によれば、瞬時蛍光や燐 光よりもレッドシフトしたスペクトル形状を 有することなどから、光生成した電荷が分子間 CT状態を形成し、発光緩和していると推測される。

<u>謝辞</u>本研究は科学研究費補助金(JP18H03902, JP19H02599, JP20H02716, JP20K21007, JP21H04564)の支援を受けた。

参考文献 [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492** 234 (2012). [2] T. Yamanaka *et al.*, Nat. Commun. **10**, 5748 (2019). [3] 河崎 他, 第 67 回春季応用物理 学会 12p-PA5-3 (2020).



Fig. 1 PL decay curves of 4CzIPN:m-CP thin film at 300 K measured with different pulse widths.



Fig. 2 PL decay curves of 4CzIPN-doped m-CP and PPT thin films at 10 K. Inset shows energy diagrams of 4CzIPN and host materials.