

迅速過渡発光分光装置を用いた超微弱な熱活性化遅延蛍光の観測

Detection of extremely weak thermally activated delayed fluorescence using high-throughput transient photoluminescence spectrometer

東京理科大学¹, 産総研², 九州大学³

○(M1)古郡 美紀^{1,2}, 永宗 靖², 中山 泰生^{1,2}, 中野谷 一³, 細貝 拓也²

Tokyo Univ. Sci.¹, AIST², Kyusyu Univ.³,

○Minori Furukori^{1,2}, Yasushi Nagamune², Yasuo Nakayama^{1,2}, Hajime Nakanotani³, Takuya Hosokai²

E-mail: 7221558@ed.tus.ac.jp

熱活性化遅延蛍光(TADF)材料で放出される瞬時蛍光(PF)と遅延蛍光(DF)の発光寿命(τ_{PF} および τ_{DF})の評価には、一般に時間相関単一光子計数法(TCSPC)が用いられる。TCSPC は4~5桁の広い信号ダイナミックレンジ(DR)を特徴とするが、時間分解能と測定時間領域はトレードオフにあるため、広い時間範囲の計測には時間がかかる。この場合、溶液試料中の溶存酸素を予め十分に脱気しても、計測中に酸素ガスが再混入することで τ_{DF} の値が徐々に低下し、TADF 特性が過少評価されることが懸念される。これまでに我々は、新しい過渡発光分光装置を開発して、7桁の信号DR でナノ秒からサブミリ秒までの発光の時間プロファイル TCSPC より約 2000 倍高速 (約 6 秒) に計測できることを報告した[1]。本発表では上記の計測装置を改良し、DR を 8 桁に拡大するとともに、非常に微弱な TADF 信号が測定できたので報告する。

Fig.1 に、開発した装置(励起波長 355 nm, パルス幅 28 ps, 繰り返し 1 kHz)を用いて計測した、青色発光材料(*m*-3CzBN および *p*-3CzBN)[2]のトルエン溶液中 (脱気後) での発光時間プロファイルを示す。それぞれのプロファイルは三つの時間領域に分けて測ったものを最小二乗法によりスケール因子を求めて連結した。今回の測定においては、 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ s の時間領域は電気的なエラー信号が混入したため、ここでは議論しない。減衰指数関数の回帰分析によって、 τ_{PF} および τ_{DF} さらに τ_{PF} に対する τ_{DF} の前置因子(A_{DF})をそれぞれ求めた。文献[2]においては *p*-3CzBN のみが TCSPC によって TADF が確認されていたが、Fig.1 に示すように、本装置を用いることで *m*-3CzBN も *p*-3CzBN と同程度の τ_{DF} を有する DF を放出することが分かった。*m*-3CzBN の A_{DF} は *p*-3CzBN と比べて約 1/6 であった。この A_{DF} は、TCSPC の測定において、PF のピークを 5桁の 10 万カウント測定しても DF は観測されないことを意味しており、これが過去に *m*-3CzBN において TADF が観測されなかった原因と考えられる。また本測定では、計測中における酸素の再混入が抑制されることで、文献[2]より 1.7 倍大きな τ_{DF} が *p*-3CzBN で得られた。今回、*m*-3CzBN の逆系間交差速度定数を求めることが可能となり、 10^3 s^{-1} 以下と報告例が極めて少ない小さな値が得られた。参考文献 [1] 古郡美紀, 永宗靖, 中山泰生, 細貝拓也, 2022 年応用物理学会秋季学術講演会, 12p-N302-10. [2] T. Hosokai, et al., *Sci. Adv.*, 2017, 3, e1603282.

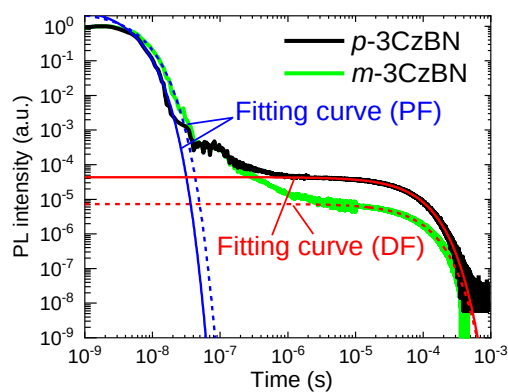


Fig. 1 PL time profiles of *p*-3CzBN and *m*-3CzBN in toluene.