

4CzIPN ドープ薄膜における光生成電荷の再結合緩和

Photocarrier recombination dynamics in 4CzIPN doped thin films

河崎 広空^{1, ○}(B)宮本 直弥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)H. Kawasaki¹, ○N. Miyamoto¹, 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: naoya.miyamoto.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 一般に有機半導体の励起子束縛エネルギーは 0.5~1.0 eV と言われており[1]、励起子を解離させるにはドナー・アクセプター界面のような特別な工夫が必要とされている。しかし一部の熱活性化遅延蛍光(TADF)材料では自発的配向分極により励起子が解離し、また生成電荷の再結合に対応する発光が観測されることも知られている[2]。このことは、TADF 材料における光励起状態の緩和過程を調べる際に、一重項励起状態と三重項励起状態に加えて、電荷の寄与も考慮する必要があることを示している。前回、電荷再結合による発光成分は極低温(10 K)でも観測できることを報告したが[3]、今回は特にホスト材料の影響に着目して、生成電荷の緩和過程について調べたので、その結果について報告する。

実験 TADF 材料として 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) を用い、5 wt% の濃度でホスト材料に混合し、スピコート法により薄膜を作製した。ホスト材料には 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP) および 2,8-bis(diphenyl-phosphoryl)-dibenzo[b,d]thiophene (PPT) を使用した。励起光源には 405 nm の半導体レーザーからの矩形パルスを用い、パルス幅は 100 μ s から 100 ms まで変化させた。

結果及び考察 ここでは 10 K で測定した結果のみを示す。挿入図に示すように、どちらの薄膜でも秒オーダーの寿命を持つ燐光の後に、もう一つ発光成分が見える。この成分は power-law 型の減衰を示し、またその相対強度が励起光のパルス幅に強く依存することから、電荷再結合に由来する発光[2]と帰属できる。次に時間分解発光スペクトルを見ると m-CP では遅い発光成分が燐光より明らかにレッドシフトしているが、PPT では概ね一致する結果となった。T₁からの燐光よりもレッドシフトしていることから、分子間相互作用の影響が示唆されるが、PPT は相対的に LUMO が浅く HOMO が深いため、4CzIPN との間で電荷移動励起状態を形成するとは考えにくいこと、また PPT と m-CP で発光減衰曲線には大差がなく、スペクト

ル形状にのみ差があることなどから、m-CP では 4CzIPN のダイマーもしくは aggregate が形成され、そこで優先的に電荷の再結合が起こり、レッドシフトした発光が観測されたものと考えられる。

謝辞 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] A. Köhler and H. Bässler, "Electronic Process in Organic Semiconductors," Wiley-VCH, Weinheim, 2015. [2] T. Yamanaka et al., Nat. Commun. 10, 5748 (2019). [3] 河崎 他, 第 82 回秋季応用物理学会 22p-P06-2 (2021).

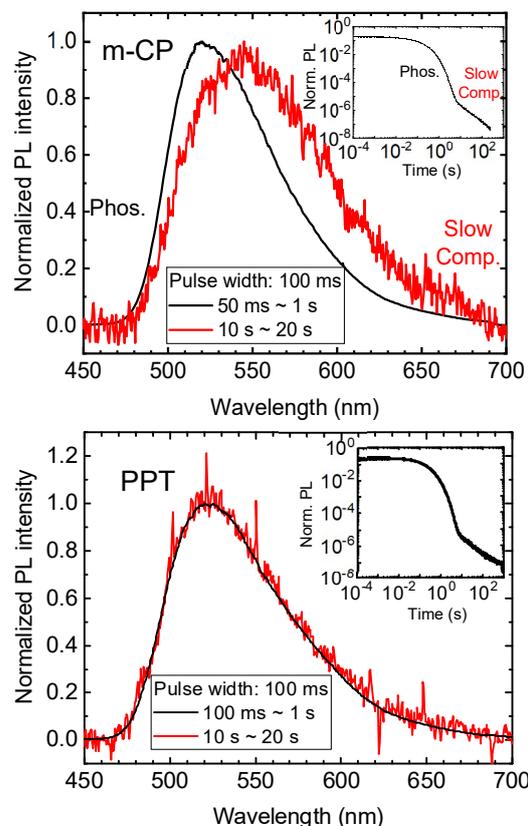


Fig. 1 Time-resolved PL spectra of 4CzIPN doped (upper) m-CP and (lower) PPT thin films at 10 K. Insets show PL decay curves.