

## TADF 材料における励起状態ダイナミクスの考察

A discussion on the excited state dynamics in TADF emitters based on carbazolyl dicyanobenzene

○河崎 広空<sup>1</sup>, 萱苗 淳美<sup>1</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>, 合志 憲一<sup>3,4,5</sup>, 安達 千波矢<sup>3,4,5</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2</sup>

(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-I<sup>2</sup>CNER)

○H. Kawasaki<sup>1</sup>, A. Kayamyo<sup>1</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, K. Goushi<sup>3,4,5</sup>, C. Adachi<sup>3,4,5</sup>, H. Naito<sup>1,2</sup>

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

4. JST-ERATO, Kyushu Univ., 5. WPI-I<sup>2</sup>CNER, Kyushu Univ.)

E-mail: [hirotaka.kawasaki.oe@pe.osakafu-u.ac.jp](mailto:hirotaka.kawasaki.oe@pe.osakafu-u.ac.jp)

**はじめに** 熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の発光緩和過程には、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、高次の三重項励起状態( $T_n$ )も関与すると考えられている[1]。しかし  $T_n$  を直接的に示す実験的証拠は非常に限られている。我々は、1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN) および 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) に対し時間分解発光スペクトル測定を行い、パルス励起後のある特定の時間域に観測される発光が  $T_n$  からの燐光であると主張してきた[2,3]。本研究では、より S/N 比の良好なスペクトルを取得するとともに、発光スペクトルの立ち上がり波長に着目して解析を行ったところ、スペクトル変化と励起状態のダイナミクスが矛盾なく説明できることが分かったので、その結果について報告する。

**実験** ホスト材料に 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP) を用い、2CzPN および 4CzIPN を 5 wt% の濃度で分散した薄膜を作製した。時間分解発光スペクトル測定は、Nd:YAG レーザーの三倍波を光源とし、iCCD カメラを用いて行った。

**結果及び考察** 2CzPN 薄膜の時間分解発光スペクトル測定の結果を Fig. 1 に示す。ピーク波長が一度レッドシフトしてからブルーシフトする様子が見られる。この結果は極低温(10 K)で測定したものであり、遅延蛍光の影響が無視できることから、エネルギーの高い方から順に  $S_1$ ,  $T_n$ ,  $T_1$  の発光が観測されたと考えられる[2]。なぜ後半でピーク波長がブルーシフトしたかについては、スペクトル形状の違いによって説明できる。Fig. 1 のスペクトルのうち、励起直後 ( $S_1$ ) と 15 ms 後 ( $T_1$ ) 及び最もレッドシフトしたもの ( $T_n$ ) を Fig. 2 に示す。この結果より、 $T_n$  からの燐光は、立ち上がり波長からピーク波長までの差が大きいことが分かる。このスペクトル形状のために、 $T_n$  からの燐光が支配的な時間領域においてはピーク波長がレッドシフトしたように見えるのである。立ち上がり波長に着目すれば、エネルギーの高い方から順に発光スペクトルが現れていることになる。4CzIPN 薄膜

でも基本的に同様の解釈が成り立つ。ただし、4CzIPN では  $S_1$  から  $T_1$  までのエネルギーギャップが狭いためむしろ分散の影響(ホスト材料との相互作用により励起状態に幅が生じる)が大きく現れる。

**謝辞** 本研究は科学研究費補助金(JP18H03902, JP19H02599, JP20H02716, JP20K21007)の補助を受けた。

**参考文献** [1] T. Noda *et al.*, Nat. Mater. **18** 1084 (2018). [2] 萱苗 他, 第 80 回秋季応用物理学会 18p-E310-13 (2019). [3] 河崎 他, 第 67 回春季応用物理学会 12p-PA5-3 (2020).

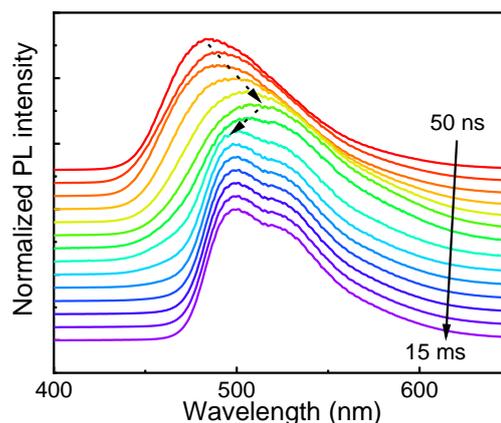


Fig. 1 Time-resolved PL spectra of 2CzPN doped m-CP thin film at 10 K.

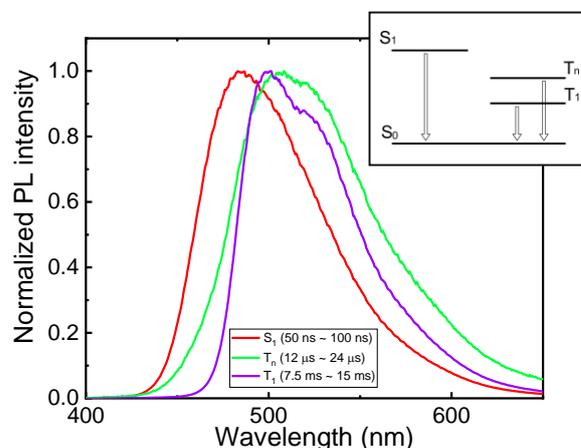


Fig. 2 Three characteristic PL spectra taken from Fig. 1. Inset shows the four-level model.