

時間分解光電子顕微鏡を用いた 4CzIPN 単一膜の TADF 過程における 光励起電子ダイナミクスの直接計測

Direct observation of photoexcited electron dynamics in TADF process of 4CzIPN solid-state film
using time-resolved photoemission electron microscopy

筑波大数物¹, 産総研², 九州大学³, KEK⁴ ○(M2) 深見 優介¹, 岩澤 征人¹, 細貝 拓也², 中野谷 一³, 福本 恵紀⁴, 山田 洋一¹

Tsukuba Univ.¹, AIST², Kyusyu Univ.³ KEK⁴

○Y. Fukami¹, M. Iwasawa¹, T. Takuya², H. Nakanotani³, K. Fukumoto⁴, Y. Yamada¹

E-mail: fyusuke324@gmail.com

[緒言] 熱活性化遅延蛍光(TADF)分子¹の単一膜を発光層に用いた高効率 OLED が報告され²、TADF 単一膜の基礎物性の解明が求められている。特に単一膜では、高密度状態特有の励起子失活（濃度消光）が重要となるが、その理解は十分でない。近年、山中らにより、TADF 単一膜中での新たな濃度消光の経路として、極性の強い TADF 分子の薄膜の局所電場により励起子の解離が起きることが示された³。本研究では、TADF 単一膜での励起子解離を含む光物理過程を解明することを目的として、ポンププローブ法と光電子顕微鏡を組み合わせた時間分解光電子顕微鏡 (TR-PEEM)⁴ により、4CzIPN 単一膜の励起電子のダイナミクスを計測した。

[実験方法] 自然酸化膜に被覆された Si 基板上に真空蒸着により 4CzIPN 単一膜を作製した (Fig.1)。過渡発光 (TR-PL) 計測では、瞬時蛍光と遅延蛍光の強度の時間変化を、それぞれ 3.63 eV と 3.49 eV の励起光源を用いて計測した。TR-PEEM 計測では、ポンプ光とプローブ光のエネルギーをそれぞれ 3.02 eV と 3.49 eV に設定し、光電子強度の時間変化により光励起電子のダイナミクスを計測した。

[結果] Fig. 2 に、4CzIPN 単一膜の TR-PL プロファイルとそのフィッティング結果を黒線と赤線で示す。4CzIPN 単一膜の瞬時蛍光の時定数は、 11.8 ± 0.1 ns (緑色) であり、これまでの報告結果と類似していた¹。一方で、遅延蛍光強度の減衰には、溶液中の 4CzIPN とは異なり¹、時定数 0.37 ± 0.01 μ s (青色) と時定数 2.1 ± 0.1 μ s (水色) の二つの指数関数成分が存在することが判明した。

Fig 3 に、TR-PEEM 計測で得た 4CzIPN 単一膜の光電子強度の時間依存性とそのフィッティング結果を、それぞれ黒線と赤線で示す。TR-PEEM プロファイルでは、TR-PL における瞬時蛍光と遅延蛍光の強度の時間変化と非常に良く似た挙動が見られた。励起直後の速い光電子強度の減衰の時定数は 10.5 ± 0.5 ns (緑色) であり、瞬時蛍光の時定数と良く一致していた。また、その後の緩やかな光電子強度の減衰には、時定数 0.40 ± 0.17 μ s (青色) の成分と時定数 2.1 ± 0.5 μ s (水色) の成分が見られ、遅延蛍光と良く一致していた。それゆえ、TR-PEEM 計測では、励起子の瞬時蛍光と遅延蛍光による消失過程を追跡できたとと言える。

一方で、TR-PL プロファイルと TR-PEEM プロファイルには相違点も存在した。TR-PEEM プロファイルでは、10 μ s の遅延時間が経過しても光電子強度が残り続け、この挙動を表現するためにフィッティングに DC 成分 (ピンク色) が必要であった。この長寿命な電子は、励起子が解離することで生じた非発光性の電子だと推測される。非発光性電子と全光励起電子の強度比を取ることで、解離して消光する励起子の割合を約 8% と推定できた。このように、本研究では TADF 単一膜における励起子の解離消失過程の定量的計測が達成され、応用上有益な知見が得られたと言える。

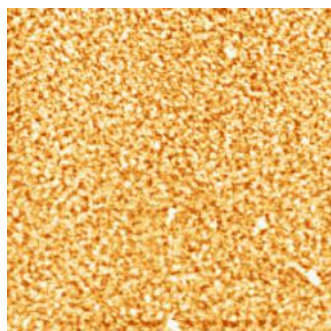


Fig. 1 AFM image of 4CzIPN (50 nm) /Si. The image size is 3000 nm $\times$ 3000 nm

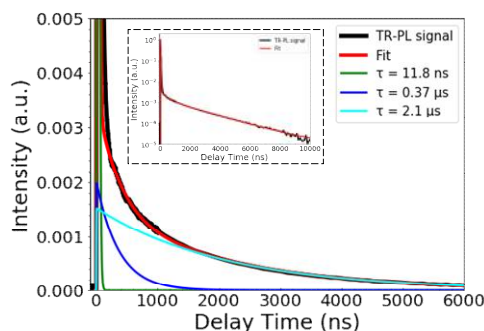


Fig. 2 The enlarged view of TR-PL profile of 4CzIPN (50 nm) /Si and its fitting curves. Inset : The entire view of the TR-PL profile and its fitting curve.

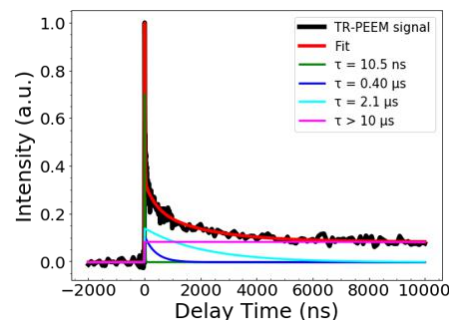


Fig. 3 Time dependent photoemission intensity of 4CzIPN (10 nm) /Si and its fitting curves.

[参考文献]

[1] H. Uoyama et.al., Nature 492, 234 (2012). [2] N.B. Kotadiya et.al., Nat. Photonics (2019). [3] T. Yamanaka et.al., Nat. Commun. 10, 1 (2019). [4] K. Fukumoto et.al., J. Phys. D: Appl. Phys. 53, (2020).