

# スピン変換を伴う高効率 TTU 機構

○家宇治 亮太<sup>1</sup> 合志 憲一<sup>1,2</sup> 安達 千波矢<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 九大 OPERA, <sup>2</sup> 九大 ICNER

E-mail:ieuji@opera.kyushu.ac.jp

Triplet-triplet upconversion (TTU)は、OLED を高効率化する手法の一つであるが、TTU 効率を支配する因子は明らかになっていない。一部のアントラセン誘導体において、従来の TTU を利用した OLED の理論限界である 40%の励起子生成効率を大幅に上回る値が得られている。このことから、従来の TTU 過程に加えて三重項性の中間体から  $S_1$  へのスピン変換を伴う遷移過程が寄与していることが考えられる。

## <緒言>

OLED において、三重項励起子( $T_1$ )を電界発光(EL)に寄与させる熱活性化型遅延蛍光(TADF)や室温りん光を用いることで高い EL 効率が実現した。しかしながら、深青色・紫外 OLED においては、これらを利用した素子の実現は困難だと考えられる。これは、励起寿命が長く、高いエネルギーの  $T_1$  はエネルギー移動や劣化モード等の他の非輻射状態に遷移しやすいためである。そこで、TTU を利用した高効率化に着目した。図 1 に TTU 機構の模式図を示す[1]。TTU 過程において、2 つの  $T_1$  が衝突することで、その一部が相互作用により、一重項性、三重項性、五重項性の 3 種のスピン多重度の異なる中間体を形成し、このうち一重項性の中間体のみが一重項励起子( $S_1$ )に変換される。これにより低いエネルギーの  $T_1$  を高いエネルギーの  $S_1$  に変換でき、励起子生成効率( $\eta_r$ )は最大で 40%まで向上する。一方、この 40%の理論限界を超える  $\eta_r$  が報告されており、その条件として、 $T_1$  と中間体のエネルギー準位間に  $T_2$  準位が存在しない場合がある[2]。これは、三重項性の中間体がエネルギーを変換できずに 2 つの  $T_1$  に戻るためである。その結果、 $T_1$  はすべて  $S_1$  と  $S_0$  に変換され、 $\eta_r$  は最大で 62.5%まで向上する。その他に、図 1 に示す模式図には存在しない三重項性の中間体から  $S_1$  へのスピン変換を伴う遷移過程が示唆されている[3]。この場合も同様に  $\eta_r$  は最大で 62.5%まで向上すると考えられるが、その詳細は明らかになっていない。本研究において、様々なアントラセン誘導体の TTU 効率を検討した。その結果、三重項性の中間体から  $S_1$  へのスピン変換を示唆する結果が得られたので報告する。

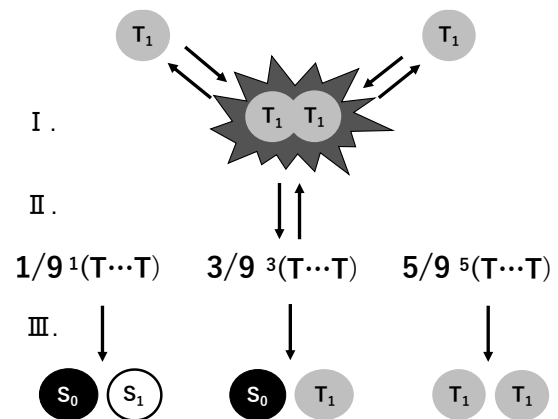


図 1 : TTU 機構の模式図

( I .  $T_1$  の衝突 II . 中間体の形成 III . 中間体の変換 )

## <実験>

TTU 材料として知られるアントラセンをベースとしたジフェニルアントラセン(DPA)と、DPA に置換基を導入した 5 種類のアントラセン誘導体の物性を測定した。また、これらを発光層として用いて OLED を作製し、過渡 EL を測定・解析し、TTU 効率を評価した。

## <結果および考察>

アントラセン誘導体の室温りん光を測定すると、6 種すべてについてアントラセンの局所励起状態(LE)由来のスペクトルが得られた。このことからすべてのアントラセン誘導体において  $T_1$  の特性は同一であり、 $T_1$  の違いによる TTU 効率への影響はないと考えられる。発光層に PXZ- $\sigma$ -ANTCN を用いた OLED の過渡 EL 測定の結果を図 2 に示す。電圧を切った直後に蛍光の鋭い減衰、その後に遅延蛍光の緩やかな減衰が観測された。この遅延蛍光は TTU モデルによる Fitting と良く一致するこ

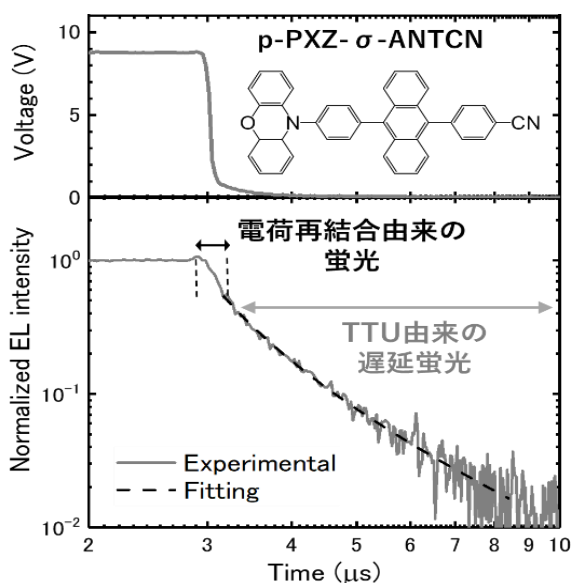


図 2：過渡 EL 測定の時経過に対する電圧変化(上)と EL 強度変化(下)

とから、TTU による遅延蛍光であると考えられる[4]。過渡 EL における蛍光と遅延蛍光の EL 強度比から  $\eta_r$  を見積った結果を図 3 に示す。DPA, DMAC- $\sigma$ -ANT, PXZ- $\sigma$ -ANT を用いた OLED において従来の TTU の理論限界である 40% に近い値が得られた。一方、DMAC- $\sigma$ -ANTCN, PXZ- $\sigma$ -ANTCN, ANT-TRZ を用いた OLED において 40% を超える値が得られた。40% を超える  $\eta_r$  が得られたアントラセン誘導体について TD-DFT 計算を行った結果、 $T_1$  と中間体のエネルギー準位間に複数の  $T_n$  準位が存在する結果が得られた。以上の結果より、上述の三重項性の中間体が 2 つの  $T_1$  に戻ることによる TTU 効率の向上では無いと考えられる[2]。従って、本研究において観測された高効率 TTU 過程は、従来の過程に加えて三重項性の中間体から  $S_1$  へのスピン変換を伴う遷移過程の存在が示唆される。図 4 に高効率 TTU が観測された DMAC- $\sigma$ -ANTCN と ANT-TRZ を発光層に用いたデバイスの構造最適化を行った結果を示す。キャリアバランス  $\gamma \approx 1$  の仮定の基、下式(1)を用いて外部量子効率( $\eta_{EQE}$ )から  $\eta_r$  を計算した。

$$\eta_{EQE} = \gamma \times \eta_{PL} \times \eta_r \times \eta_{OC} \cdots (1)$$

( $\eta_{PL}$  : PL 量子効率、 $\eta_{OC}$  : 外部取り出し効率) その結果、従来の TTU の理論限界である 40% を大幅に超える値が得られ、デバイス効率からも三重項性の中間体から  $S_1$  へのスピン変換を伴う遷移過程の存在が示唆された。

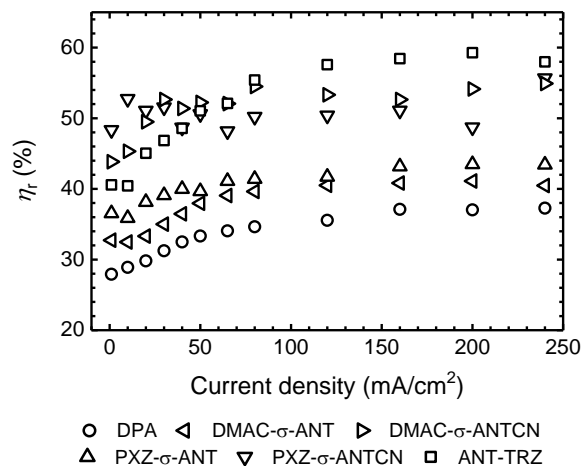


図 3：6 種のアントラセン誘導体の過渡 EL から得られた  $\eta_r$

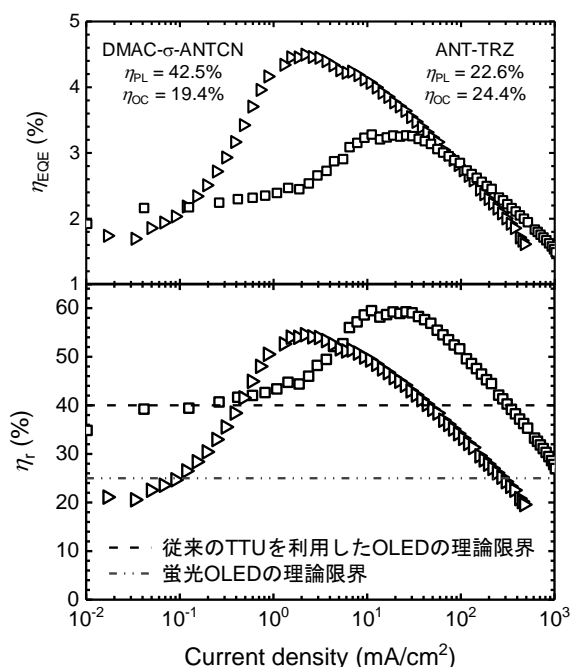


図 4：構造最適化を行ったデバイスの  $\eta_{EQE}$  及び  $\eta_{EQE}$  から計算して得られた  $\eta_r$

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金及び JST-ERATO プロジェクトにより助成されました。

## 文 献

- [1] C.-J. Chiang *et al.*, Adv. Funct., Mater., **23**, 739 (2013).
- [2] D. Y. Kondakov *et al.*, J. Appl. Phys., **106**, 124510 (2009).
- [3] Y. Y. Cheng *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 66 (2010).
- [4] B. H. Wallikewitz *et al.*, Phys. Rev., B **85**, 045209 (2012).