DCM 色素をドープした TPD 有機薄膜における エネルギー移動ダイナミクス

神尾 信弘、 仲井 浩一、 溝口 幸司、 中山 正昭

大阪市立大学大学院工学研究科

Photoluminescence detection of energy transfer dynamics in TPD thin films doped with DCM dyes

N. Kamio, K. Nakai, K. Mizoguchi, and M. Nakayama

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka City University

We report on the energy transfer dynamics from a host material to guest molecules in N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) thin films doped with a fluorescent dye 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM). We measured the temperature dependence of photoluminescence (PL) spectra of TPD thin films doped with DCM dyes. The integrated PL intensity of DCM dyes in TPD thin films is increased with increasing temperature. We discuss the energy transfer mechanism from TPD molecules to DCM dyes on the basis of the exciton diffusion model.

1. はじめに

有機 Electroluminescence (EL)は、発光材 料として用いる有機物質の多様性から、容 易に発光波長を可視域全体でカバーでき、 基礎研究とデバイス応用の両面から盛んに 研究されている[1,2]。 多くの EL 素子では発 光層としてホスト分子にゲスト分子をドープ するような形が取られる。この場合、ホスト分 子からゲスト分子へエネルギー移動すること を利用し、ゲスト分子の濃度を変えることで 簡単に発光波長を変えられることや発光効 率の増大などの利点がある。ここで、エネル ギー移動には、フェルスター機構、デクスタ ー機構、そして励起子が拡散することでエネ ルギーが移動する励起子拡散機構などがあ る。以前、我々は DCM 色素をドープした tris(8-hydroxyquinolne)aluminum (Alq₃) 有 機薄膜(Alq3:DCM)においてのエネルギー 移動機構がフェルスター機構であることを報 告した[3]。ホスト分子の Alq3 を別の有機分 子に変えた場合、ホスト分子からゲスト分子 へのエネルギー移動機構がどのように変化 するのかは非常に興味深い研究課題である。 そこで、本研究では、青色発光色を示し、有 機 EL において正孔輸送層として用いられる TPD をホスト分子として用い、TPD:DCM 薄 膜におけるエネルギー移動機構について調 べた。

2. 試料と実験

試料として、サファイア基板上に 2 元真空
 蒸着法によりDCMを0~1.5 mol%ドープした
 TPD 薄膜(100 nm)を用いた。DCM 濃度は
 蒸着速度を調節することにより制御している。
 また、希薄濃度の場合、溶質の吸光度が濃

度に比例するという Beer の法則に従うことを 利用し、DCM の吸光度からドープ濃度を補 正した。

発光スペクトルの測定には励起光源として Xe ランプを分光した光を用い、TPD の吸収 ピーク(350 nm)にあわせた。発光減衰プロ ファイルの測定では Ti:Sapphire レーザーの 第 2 高調波(370 nm,パルス幅~100 fs)を励 起光として、ストリークカメラにより検出した。 この測定系の時間分解能は 50 ps 程度であ る。なお、測定はすべて真空条件下で行っ た。測定温度は、10 K~300 K である。

3. 実験結果と考察

図1は、TPD:DCM 薄膜の吸収スペクトルと 発光スペクトルの濃度依存性を示したもので ある。DCM 濃度の増加にともない TPD の発 光成分(3.0 eV 付近)は減少し、DCM の発 光成分(2.2 eV 付近)が増加していることが わかる。励起エネルギーを TPD の吸収ピー ク付近(3.54 eV)に合わせていることから、ホ スト分子の TPD からゲスト分子の DCM にエ ネルギー移動が生じていることを示唆してい る。



図1.TPD:DCM薄膜(DCM濃度:1.5mol%)の 吸収スペクトル(破線)と各濃度における 発光スペクトル(実線)(吸収スペクトルと 発光スペクトルにおいて太い矢印で示した ところがDCM1成分の吸収および発光を示す)

次に、室温における発光減衰プロファイル の測定を行った。図2は各濃度における TPD:DCM 薄膜の発光減衰プロファイルを 示したものである。ここで、検出エネルギー は、TPDの発光成分である3.06 eV とした。 図より、DCM 濃度の増加とともに TPD の減 衰時間は早くなっている。これは、ホストであ る TPD の励起状態の無輻射減衰速度の増 加を意味している。また、DCM 濃度の増加 に応じ無輻射減衰速度が増加していること から、DCM 濃度の増加とともにエネルギー 移動速度が増加していることがわかる。

TPD:DCM 薄膜におけるエネルギー移動 機構を調べるため、各温度における TPD:DCM 薄膜(DCM 濃度:0.09 mol%)の 発光スペクトルを測定した(図3(a))。図より、 温度上昇に対して TPD の発光成分は減少 し、DCM の発光成分は増加することがわか る。図3(b)は、TPD:DCM 薄膜において TPDを励起した場合とDCMを励起した場合 の DCM の積分発光強度の温度依存性をそ れぞれ および で示す。また、 undoped-TPD の積分発光強度の温度依存 性を で示す。TPD 中の DCM のみを励起



図2.各濃度におけるTPD:DCM薄膜の 発光減衰プロファイル(TPD成分)

した場合、DCM の積分発光強度は温度に 対しほとんど変化しない(図3(b)、)。一方、 TPD:DCM 薄膜において TPD を励起した場 合、DCM の積分発光強度は顕著な温度依 存性示している(図3(b)、)。ここで、フェ ルスター機構においてエネルギー移動速度 は、ホスト分子の発光効率とホスト分子の発 光スペクトルとゲスト分子の吸収スペクトルと の重なり積分に比例する[4]。これより、それ らが温度依存性を持つ場合、フェルスター 機構によるエネルギー移動速度も温度依存 性を持つ。しかし、undoped-TPD の発光強 度が温度に対し大きく変わらないこと(図3)と、重なり積分も温度依存性をほと (b), んど持たないことから、TPD:DCM 薄膜おい てフェルスターエネルギー移動速度は、温 度に対しほぼ一定となる。また、デクスター 機構においてのエネルギー移動速度も同様



に、重なり積分に比例するため[5]、 TPD:DCM 薄膜においては温度依存性がほ とんどない。以上のことから TPD:DCM 薄膜 におけるエネルギー移動機構は励起子拡 散によるものと考えられる。

励起子拡散によるエネルギー移動を考え た場合、アクセプター分子がランダムに分布 しているとすると、励起子拡散によるエネル ギー移動速度($k_{ET,D}(T)$)は、拡散係数 (D(T))とゲスト濃度(C_G)を用いて、以下のよ うに表わされる[6,7]。

 $k_{ET,D}(T) \propto D(T)C_G$ = $C_G D_0 \exp(-E_a / k_B T)$ (1)

ここで、*D*₀は定数、*E*_aは活性化エネルギー、 *k*_Bはボルツマン定数、*T*は絶対温度を示す。 この式は、濃度増加、温度上昇にともなって エネルギー移動速度が増加することを示し ている。図2において DCM 濃度の増加につ れてエネルギー移動速度が増加しているこ とは、式(1)に示したエネルギー移動速度が 濃度に依存することと一致する。図4は、各 温度における TPD:DCM 薄膜の発光減衰プ ロファイルを示したものである。図2と同様に、 検出エネルギーを TPD の発光成分である



3.06 eV に合わせた。 図より、 温度上昇にとも ない TPD の減衰時間は早くなっていること がわかる。 すなわち、 エネルギー移動速度 が温度上昇にともない増加していることを示 している。 この結果は、 式(1)に示したエネ ルギー移動速度が温度に依存することと一 致する。

次に、定常状態においてゲスト分子の発 光強度 I_Gは、

$$I_G \propto n_G \propto \frac{k_{ET}(T)}{A + k_{ET}(T)}$$
(2)

と表わされる。 ここで、 *n*G はゲスト分子の励 起キャリア密度を示す。 また、 A と *k*_{ET}(T)は、 それぞれ、

$$A = \frac{1}{\tau_H} + \frac{1}{\tau_{Hn}}$$

$$k_{ET}(T) = k_{ET,F+De} + k_{ET,D}(T)$$
(3)

で表わされ、 $1/\tau_{\rm H}$ 、 $1/\tau_{\rm Hn}$ は、それぞれ undoped-TPD における輻射、無輻射再結合 速度である。図3(b)に示すように undoped-TPD 薄膜において発光強度の温 度依存性(図3(b)、)が、TPD:DCM 薄膜 における TPD 励起の DCM の発光強度の温 度依存性(図3(b)、)と比べてほとんど変 化していない。このことから、A の温度依存 性は ker(T)と比べて非常に小さいと考えるこ とができる。また、*k*_{ET.F+De} はフェルスター機 構とデクスター機構によるエネルギー移動速 度の和を示す。この k_{ET.F+De} は先に述べたよ うに TPD:DCM 薄膜において温度依存性を 示さない。以上のことから、図3(b)中の TPD 励起の DCM 成分の積分発光強度の温度 依存性(図3(b)、)に、Aと $k_{\text{ETF+De}}$ を定数 として式(2)を用いてフィッティングした(図3) (b)、実線)。これより、フィッティング曲線と 実験データが一致していることがわかる。こ

こで、フィッティングパラメーターである活性 化エネルギー(*E*_a)およびゲスト分子の濃度 で規格化した拡散速度(*D*₀)はそれぞれ 30 [meV]、51 [1/(ns·mol%)]である。以上により、 TPD:DCM 薄膜におけるエネルギー移動機 構として、励起子拡散によるエネルギー移動 を考慮することで、DCM の積分発光強度の 温度依存性を説明できることがわかる。

まとめ

DCM 色素をドープした TPD 有機半導体 薄膜におけるエネルギー移動機構を明らか にするために、発光スペクトル、発光減衰プ ロファイルの DCM 濃度依存性、温度依存性 の測定を行った。各濃度、各温度における TPD:DCM 薄膜の発光スペクトルより濃度増 加、温度上昇とともに TPD の発光成分は減 少し、DCM の発光成分は増加することがわ かった。 この濃度依存性と温度依存性より TPD:DCM 薄膜におけるエネルギー移動機 構に励起子拡散によるエネルギー移動を考 慮することで説明できる事がわかった。

参考文献

[1]K.Read,H.S.Karlsson,M.M.Murnane,H.c.Kapteyn and R.Haight, J.Appl.Phys.<u>90</u>(2001)294

[2]S.Kundu,K.Fujiwara,T.Okada and

- M.Matsumura, Jpn.J.Appl.<u>39</u>(2000)5297
- [3]仲井他, 光物性研究会論文集(2005)175

[4]T.Forster, Ann.Phys.<u>2</u>(1948)55

[5]D.L.Dexter, J.Chem.Phys.<u>21</u>(1953)836

[6]M.Burton et al, J.Chem.Phys.<u>40</u>(1964) 3041

[7]M.Trlifaj and Czech, J.Phys.6(1956)533