

## 集合構造を制御したテトラフェニルジベンゾペリフランテン薄膜の 励起状態ダイナミクス

(京大院・理) ○山田 一斗, 渡邊 一也, 杉本 敏樹, 松本 吉泰

### Excited state dynamics in tetraphenyldibenzoperiflanthene thin films with controlled assembly structures

(Kyoto Univ.) ○Kazuto Yamada, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto,  
Yoshiyasu Matsumoto)

#### 【序】

テトラフェニルジベンゾペリフランテン (DBP) は、ペリレンを中心とする平面骨格と4つのフェニル基からなる分子である。最近、DBPを発光材料として用いたEL素子や、ドナーとして用いた有機薄膜太陽電池で高い効率が報告され[1, 2]、その励起子ダイナミクスに興味を持たれているが、薄膜状態での励起状態ダイナミクスを報告した例はほとんどない。既報のデバイス応用では真空蒸着によって作成した非晶質膜を用いており、集合構造を変化させた場合に光物性がどのような影響を受けるかという点も重要である。本研究では、成膜条件を最適化することで、DBP蒸着膜の結晶性を制御する手法を見出し、結晶性の違いが励起子ダイナミクスに与える影響を調べた。

#### 【実験】

試料薄膜は、高真空下でグラフェン基板上への真空蒸着により20 nmの膜厚で成膜した。蒸着速度を制御することで、多結晶および非晶質の2種類の集合構造を作り分け、その構造を原子間力顕微鏡により評価した[3]。作製した多結晶、非晶質薄膜の励起子ダイナミクスは、チタンサファイアレーザー (800 nm、1 kHz) の第二高調波 (400 nm、200  $\mu\text{J cm}^{-2}$ 、200 fs) を励起光としたKerrゲート法 (時間分解能 2 ps) による時間分解発光測定および白色光プローブによる過渡吸収測定により調べた。測定は室温大気下で行った。

#### 【結果】

図1に多結晶、非晶質薄膜の $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収端付近における定常吸収・発光スペクトルを示す。吸収スペクトルは、集合構造に依存せず明瞭な振動構造が観測された。多結晶薄膜の発光スペクトルは、吸収と鏡像関係にある振動構造を示したのに対して、非晶質薄膜ではブロードな発光スペクトルが観測された。

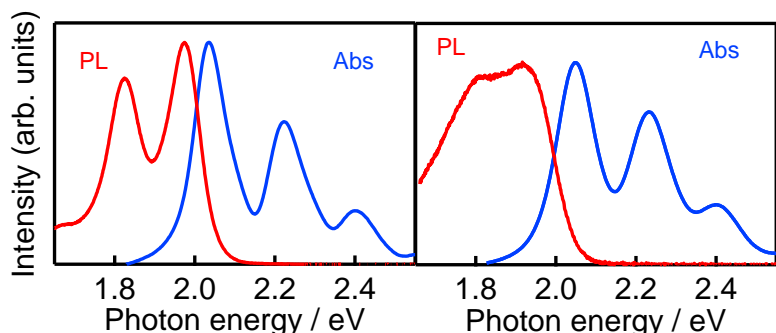


図1. 定常吸収・発光スペクトル(左)多結晶 (右)非晶質

図 2 に多結晶、非晶質薄膜の時間分解発光スペクトルを示す。多結晶中では一重項励起子に帰属される単一のスペクトル成分が約 18 ps の時定数で指数関数的に消失するのに対して、非晶質膜では励起直後に結晶と同様の発光種が時定数 3 ps で緩和し、3 ps 以降では、より低エネルギー側に発光を示す別の過渡種が支配的となった。

図 3 に基底状態の吸収領域における両薄膜の過渡吸収スペクトルを示す。両薄膜とも、主に基底状態の褪色信号に起因すると考えられる負の信号

が 1.95~2.45 eV に観測され、その回復挙動は発光の減衰挙動と 10 ps 程度までは一致したが、それ以降は、過渡吸収の方により寿命の長い成分が観測された。

#### 【考察】

非晶質膜の発光挙動に観測された 3 ps の時定数の緩和は、過渡吸収での褪色信号の減衰に一致することから基底状態への緩和と考えられる。つまり、多結晶膜では、 $S_1$  励起子の緩和が約 18 ps であるのに対し、非晶質膜では対応する状態の緩和速度が 6 倍程度増大していることになる。加えて非晶質膜ではブロードな発光を与える過渡種が生成し、これはおそらく構造の乱れによりエキシマ的なサイトに補足された励起子と考えられる。両薄膜とも、過渡吸収における褪色減衰成分には発光寿命よりも顕著に長い時定数の緩和が重畳しており、数 100 ps 以上の寿命を有するこの過渡種の起源としては、三重項励起子、分子間電荷分離により生じたイオン種および過渡的な温度上昇によるスペクトル変化の可能性が挙げられる。またブリーチスペクトルの形状は両薄膜において、単純な  $S_1 \leftarrow S_0$  吸収スペクトルの反転形状に加えてその微分形状が重畳しており、イオン種によるシュタルク効果や過渡的な温度上昇によるスペクトル変化の可能性が考えられる。

#### 【文献】

- [1] O. L. Griffith and Stephen R. Forrest, *Nano Lett.* **14**, 2353 (2014).
- [2] H. Nakanotani, et al. *Nat. Communications* **5**, 4016 (2014).
- [3] 山田一斗、渡邊一也、杉本敏樹、松本吉泰 日本化学会第 96 春季年会、1E4-14

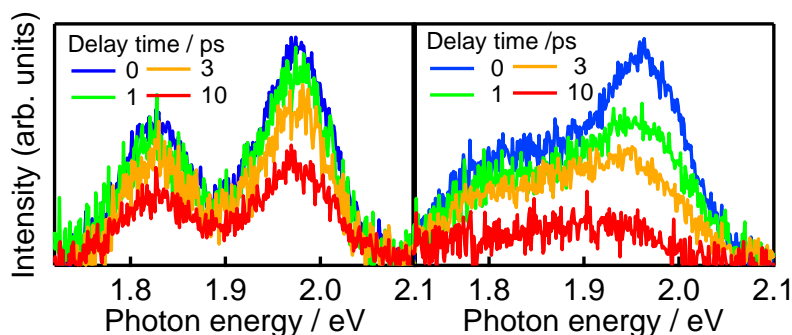


図 2. 時間分解発光スペクトル(左)多結晶 (右) 非晶質

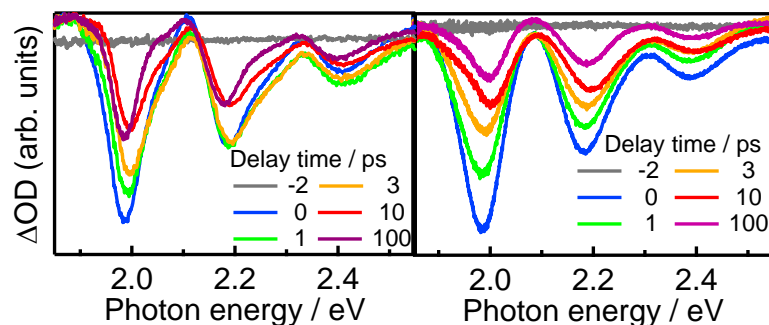


図 3. 過渡吸収スペクトル(左)多結晶 (右) 非晶質