

PRESS RELEASE (2023/06/19)

薄膜中の希土類錯体の発光機構を解明し、高効率・強発光を達成

～発光機構をもとにした材料選択指針を提案～

ポイント

- ① 希土類錯体は色再現度の高いディスプレイなどの発光材料への応用が期待されているが、その薄膜中における発光機構が不明なことが新規デバイス開発のボトルネックとなっていた。
- ② 三価ユウロピウム (Eu(III))錯体を用いた薄膜における発光機構を 1 兆分の 1 秒の時間分解能で逐次解析することによって詳細に明らかにした。
- ③ 発光機構を基に薄膜内の光エネルギー移動効率 100%、錯体単体と比較して 400 倍の発光強度を達成した。

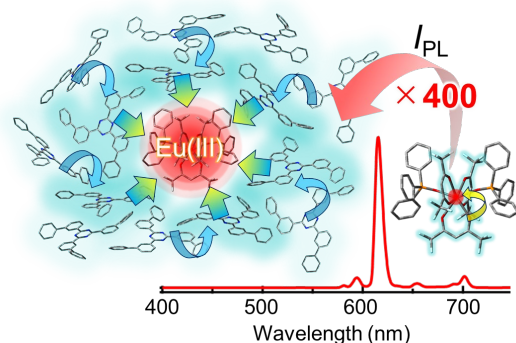
概要

発光性希土類金属錯体は色鮮やかな発光を示すことから、色再現度の高いディスプレイや視認性の高いセンサーなどを実現するための発光材料として期待されています。多くの実用的な発光デバイスは薄膜状であることから、その実現のためには薄膜中における希土類錯体の高効率・強発光を達成することが重要となります。しかし、このような状態における希土類錯体の発光機構が未解明であることが開発のボトルネックとなっていました。

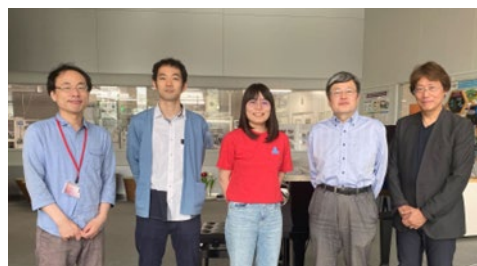
今回、九州大学大学院理学研究院の宮崎栞大学院生、宮田潔志准教授、恩田健教授らは、同大学大学院工学研究院の合志憲一助教、安達千波矢教授、北海道大学大学院工学研究院の北川裕一准教授、長谷川靖哉教授らと共同で、三価ユウロピウム (Eu(III))錯体を用いた薄膜における発光過程を 1 兆分の 1 秒の時間分解能で逐次解析することによって、その機構を詳細に解明しました。さらにその機構に基づき、薄膜内の光エネルギー移動効率 100%、錯体単体と比較した発光強度 400 倍を達成することに成功しました。

今回明らかにした薄膜中における発光機構およびそれに基づいた材料設計によって、希土類錯体を用いた新たな高効率発光デバイスを戦略的に開発できるようになることが期待されます。

本研究成果は、2023 年 5 月 29 日(月)に英国 Royal Society of Chemistry の国際学術誌「Chemical Science」にオンライン掲載されました。



(参考図) 光吸収能の高い薄膜を用い、効率の良いエネルギー移動を起こさせることによって、錯体単体に比べ約 400 倍の強発光を達成した。



左から、合志助教、宮田准教授、宮崎博士課程学生、恩田教授、安達教授

研究者からひとこと：薄膜における発光の効率化は非常に重要ですが、これまでに発光機構をもとにした明確な材料選択指針は確立されていませんでした。本研究では時間分解分光法を用いることでその課題にアプローチし、発光機構を解明することで設計指針提案に成功しました。

発光性希土類金属錯体(※1)は、混じり気のない色鮮やかな発光を示すことから色再現度の高い次世代型有機 EL ディスプレイの素子などの発光材料としての応用が期待されています。これまで、希土類金属自身の欠点である非常に低い光吸収能力を克服するため、光吸収能力の高い有機配位子をアンテナとして配位させ、アンテナからの光エネルギー移動を利用することで高効率・強発光を実現してきました(図 1)。しかし、希土類金属の配位構造の制御は非常に難しく、アンテナに使用できる配位子の開発は限られています。

研究グループは、実際に有機 EL 素子に使われる発光層状態であるホスト-ゲスト薄膜に着目しました。ホスト-ゲスト薄膜では、発光体であるゲスト分子が多数のホスト分子の中に埋め込まれています。そこで、ホスト分子として高い光吸収能力を持つ分子を用い、さらにホスト分子間、ホスト-ゲスト分子間のエネルギー移動を高効率に起こさせることができれば、極めて効率の高いアンテナとして利用できると考えました(図 2)。しかしこれまで、そのエネルギー移動機構含む発光機構の詳細が明らかになっておらず、どのようにホスト-ゲスト膜を設計して良いかが分かっていませんでした。

【研究の内容と成果】

研究グループは、ゲスト分子として鮮やかな赤色発光を示す三価ユロピウム Eu(III)錯体: $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2(\text{hfa})$: hexafluoroacetylacetonato, TPPO: triphenylphosphine oxide)を用い、様々なホスト分子を用いたホスト-ゲスト薄膜をスピコート法(※2)によって作製しました。その結果、ホスト分子としてトリアジン誘導体: mT2T(2,4,6-tris(biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine)を用いた場合に、錯体の配位子の直接励起より約 400 倍強い発光を示すことを見出しました。これは、高い光吸収能力を持つ数多くのホスト分子から、発光体であるゲスト分子へ非常に高い効率でエネルギー移動が起こっていることを示しています。

さらにこのホスト-ゲスト薄膜における発光機構を実時間解析するために、1兆分の1秒の時間分解能をもつ時間分解発光分光(※3)、過渡吸収分光(※4)を用いました。時間分解発光分光では発光過程を、過渡吸収分光では非発光性の過渡種の時間変化を実時間観測し、ホスト分子励起後の全てのエネルギー移動経路とその時定数を逐次的に明らかにしました。その結果、このホスト-ゲスト薄膜では、全てのエネルギー移動効率が約 100%であることが明らかになりました。またこの結果に基づき、アンテナ

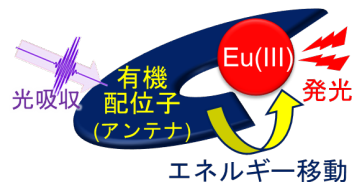


図 1. 従来のアンテナ配位子を利用した Eu(III)錯体の発光機構の概念図。有機配位子が光吸収した後、Eu(III)へエネルギー移動することで Eu(III)が発光する。

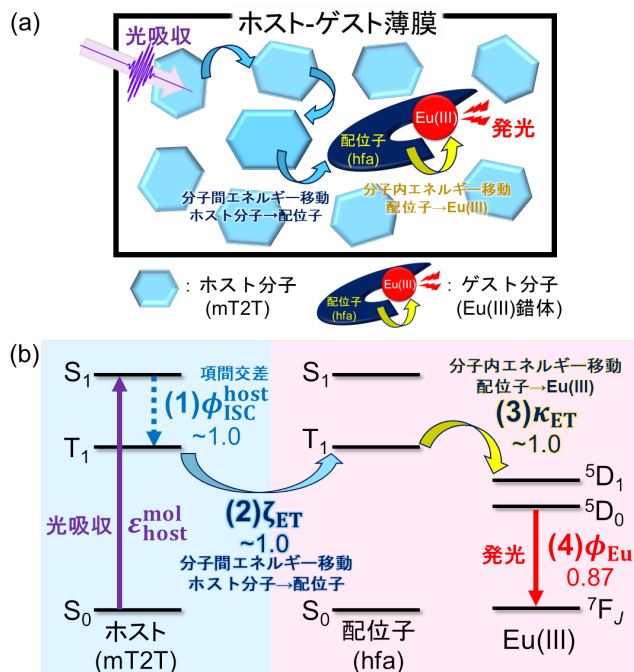


図 2. (a)本研究で用いたホスト-ゲスト薄膜の概念図。発光体となるゲスト分子 Eu(III)錯体の周りに多数のホスト分子 (mT2T)が存在する。高い光吸収能力を持つ多数のホスト分子をアンテナとして利用し、ゲスト分子へ高効率で光エネルギーを集めることによって強発光を実現している。(b)ホスト-ゲスト薄膜中の発光機構を示す概念図。ホスト分子励起後、(1)ホスト分子での S_1 - T_1 項間交差、(2)ホスト分子 T_1 から配位子 T_1 への分子間エネルギー移動、(3)配位子 T_1 から Eu(III)の励起状態 5D_1 へと分子内エネルギー移動が生じ、それらの効率 (ϕ_{ISC}^{host} , ζ_{ET} , κ_{ET}) はそれぞれ約 100%となっている。また最終的な発光中心である Eu(III)の発光効率 (ϕ_{Eu}) も 87%と高い値である。

となるホスト分子の選択指針として、(1)光励起一重項状態(S_1)-三重項状態(T_1)間変換(項間交差)効率の最大化、(2)ホスト分子の T_1 と有機配位子の T_1 間エネルギーマッチング、の二点が高い発光効率を実現するために必須であるということを示しました。

【今後の展開】

これまでに、Eu(III)錯体を EL 素子へと応用した例は数多くある一方、実用化に及ぶ発光効率は達成されていません。理想的な効率が得られない要因を明らかにするためには、その発光機構解明が不可欠です。本研究手法は、希土類錯体を用いたホスト-ゲスト薄膜だけでなく、一般的な発光性有機分子を用いた薄膜についても適応可能です。このように、分子レベルで明らかにした発光機構をもとにした適切な材料選択を行うことで、さらなる発光効率化が期待されます。

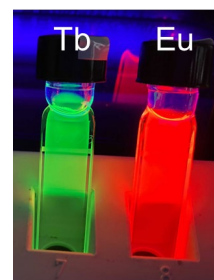


図 3. Tb 錯体と Eu 錯体の発光の様子。

【用語解説】

(※1)発光性希土類金属錯体

スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド 15 元素の計 17 元素を希土類金属元素といいます。この希土類元素を中心として有機分子などの配位子が配位したものを希土類金属錯体といい、なかでも鮮やかな発光を示す希土類金属錯体を発光性希土類金属錯体といいます。例えば、ユウロピウム(Eu)は赤色、テルビウム(Tb)は緑色といったように、金属イオンに依存した鋭い発光スペクトルを持つことが知られています。

(※2)スピンコート法

容易に薄膜を作製する手法の一つです。基板表面に液体を塗布した後、基板を一定時間高速に回転することで基板上に薄膜を作製する方法です。基板の回転により液体は半径方向へ広がり、均一な厚さの薄膜が形成されます。

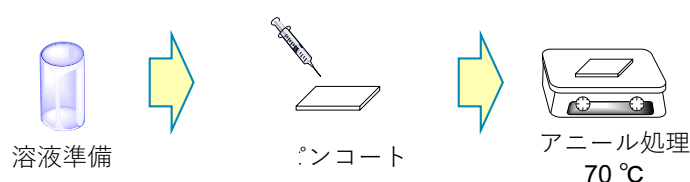


図 4. スピンコート法による薄膜作製過程の概要図。

(※3) 時間分解発光分光 (Time-resolved Photoluminescence Spectroscopy : TRPL)

超短パルスレーザーを用い、励起後得られた発光の時間変化とそのスペクトルを同時に実時間観測します。時間経過とともに変化する発光とそのスペクトルを詳細に解析することで発光を伴うエネルギー移動ダイナミクスを明らかにすることが可能となります。

(※4) 過渡吸収分光 (Transient Absorption Spectroscopy : TAS)

超短パルスレーザーを用い、励起後得られた過渡種の時間変化を実時間観測します。発光性の準位だけでなく、非発光性準位へのエネルギー移動とそのダイナミクスを明らかにすることが可能です。

【謝辞】

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費 (P17H06375, JP18H05170, JP19K15508, JP20H05676, JP21K14590, JP20K21201, JP22H02152, JP22H04516, JP22J11220, JP23H01977, and JP23H04631)、日本学術振興会 Core-to-Core プログラム (JPJSCCA20180005)、池谷科学技術振興財団、九州大学エネルギー研究教育機構 (Q-PIT) のモジュール研究プログラム、理学研究院若手支援プロジェクト 21-01 (R3) and 22-A5 (R4) の支援を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：Chemical Science

タイトル：Highly Efficient Light Harvesting of Eu(III) Complex in a Host-Guest Film by Triplet Sensitization

(三重項増感を用いたホスト-ゲスト薄膜中の Eu(III)錯体の高効率光捕集)

著者名：宮崎栞・合志憲一・北川裕一・長谷川靖哉・安達千波矢・宮田潔志・恩田健

D O I : 10.1039/D3SC01817B

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院理学研究院 化学部門 教授 恩田 健 (オンダ ケン)

TEL : 092-802-4170

Mail : konda@chem.kyushu-univ.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

北海道大学 社会共創部広報課

TEL : 011-706-2610 FAX : 011-706-2092

Mail : jp-press@general.hokudai.ac.jp