

フルオレン - アントラセン混晶における アントラセン凝集体の発光の励起光強度依存性

甲南大院自然科学^A、甲南大量子ナノ研^B、立命館大理工^C

水野斎^A、青木珠緒^{A,B}、市田正夫^{A,B}、安藤弘明^{A,B}、平井豪^C、水野健一^{A,B}

Excitation light intensity dependence of luminescence from anthracene clusters in
fluorene-anthracene mixed crystals

Konan Univ. ^A, Quantum Nano Lab. in Konan Univ. ^B, Ritsumeikan Univ. ^C

H. Mizuno^A, T. Aoki^{A,B}, M. Ichida^{A,B}, H. Ando^{A,B}, T. Hirai^C, K. Mizuno^{A,B}

In fluorene(80)-anthracene(20) mixed crystals, mainly observed luminescence is broad D₂ bands, which originates from an excitation state localized on two anthracene molecules and is accompanied by lattice relaxation. Under high power excitation, several sharp luminescence lines emerged in the higher energy side of the D₂ 0-1 band and their intensity increased superlinearly with excitation power. The decay time of the luminescence lines is 55ps, which is two orders of magnitude smaller than decay time under low power excitation. These results suggest that sharp luminescence lines are stimulated luminescence from D₂ centers.

1. はじめに

これまで、フルオレンなどの単結晶中に添加されたアントラセン分子凝集体の光学特性について調べてきた。その発光・吸収

スペクトルを図1に示す。その結果、フルオレン単結晶中のアントラセン2分子による発光には2種類あることがわかった^[1]。一つは、格子緩和を伴わない巾の狭い発光D₁であり、もう一つは、格子緩和を伴った巾の広い発光D₂である。図1aに示すように、D₁発光は、アントラセン添加濃度0.8%程度の試料で顕著に観測され、それより高濃度になると、D₁の0-0発光帯の600cm⁻¹低エネルギー側にD₂の0-0発光帯が観測される。また、このD₂発光は、図1bで示した20%程度の高濃度でも観測されることから、3分子以上の凝集体中でも2分子上に局在した励起状態からの発光が観測されていると考えられる。今回は、D₂発光が主であるフルオレン(F)-アントラセン(A)混晶(80-20)%において、高密度に励起状態をつくったときの発光特性を調べた。

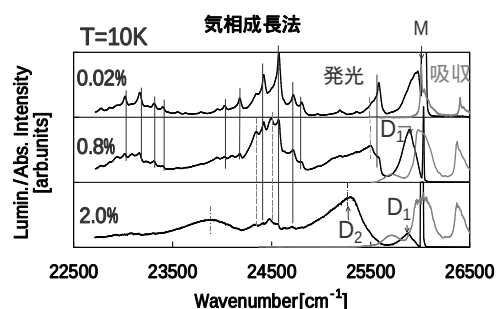


図 1a. 気相成長法で作製したアントラセン添加フルオレン単結晶の発光・吸収スペクトル。図中の%はアントラセン濃度を示す。

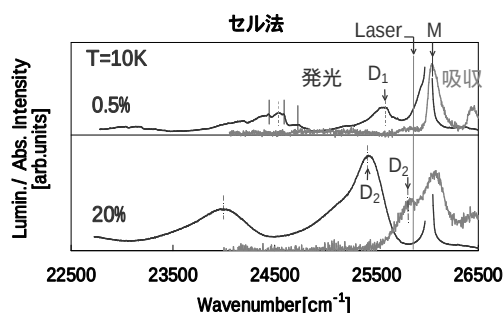


図 1b. セル法で作製したアントラセン添加フルオレン単結晶の発光・吸収スペクトル。図中の%はアントラセン濃度を示す。

2. 試料作製

今回の強励起実験に用いた試料は、以下のようにセル法で作製されたものである。ガラス管中に目的の濃度で仕込んだフルオレンとアントラセンの混合粉末をガスバーナーであぶって融解させ、それを熔接した2枚の石英板(石英セル)の間に毛細管現象を利用して流し込み、自然冷却して結晶を作

製した。試料の厚みは、干渉縞から判断して0.1~0.2 μm 程度である。

3. 測定方法

試料をサンプルホルダーに入れ、クライオミニ (Iwatani) のコールドフィンガーに取り付け、約2時間かけて7Kまで冷却した。

光学系を図2に示す。励起光源には、周波数1kHzのチタンサファイアフェムト秒パルスレーザー (Clark-MXR, CPA-2001) を使用した。このときの励起スポット径は300 μm 程度である。試料からの発光スペクトルは、液体窒素冷却CCD分光器 (Acton, SpectraPro-2300i) で検出した。このときの波長分解能は0.07nmである。また、発光減衰特性は、ストリークカメラ (HAMAMATSU, C5680) で測定した。なお、発光スペクトルの感度補正は行っていない。

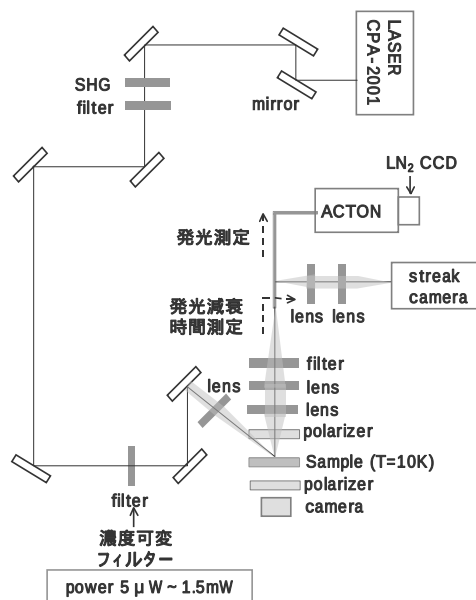


図2. 光学系

発光の偏光依存性を調べる際、サンプルの前後に偏光子を入れ、クロスニコル配置に保ったまま偏光子を回転させ、透過光強度が最小になる角度を結晶軸方向とした。その方向を0°とし、そこから偏光子を5°ずつ回転させたときの発光強度の変化を調べた。

4. 実験結果

F-A(80-20)%の発光・吸収スペクトルは、

図1bの下に示す通りである。気相成長法では、アントラセンを3%程度しか添加できないため、このサンプルはセル法を用いて作製した。 D_2 の0-0吸収帯が25700 cm^{-1} 付近に、0-0発光帯が25400 cm^{-1} 付近に観測される。図1aと比べて D_2 の発光・吸収のピークエネルギーに差があるのは、セル法で作製したサンプルは、石英板と結晶の熱膨張係数の違いにより、結晶に引っ張り圧力がかかるためである^[2]。

次に、F-A(80-20)%のサンプルを強励起した結果を図3に示す。一番下のスペクトルは、弱励起下での発光スペクトルであり、 D_2 発光の0-0帯が25400 cm^{-1} 付近に、そこから1400 cm^{-1} 低エネルギー側に分子内フォノン放出を伴った0-1帯が現れている。励起光強度の増加と共に、0-1帯ピークの高エネルギー側である24200 cm^{-1} 付近に複数の鋭い発光線が現れた。この発光は励起光強度に対して非線形に増大した。

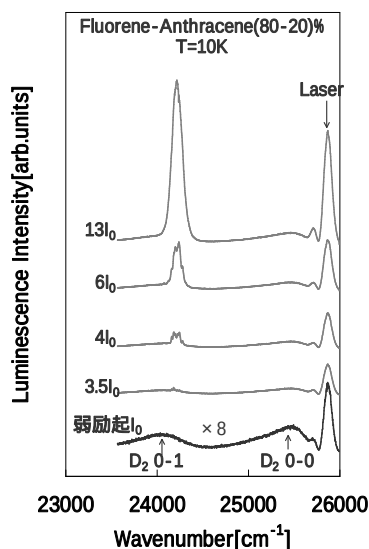


図3. 発光スペクトルの励起光強度依存性

複数の鋭い発光線が現れている領域を拡大したものを図4に示し、それぞれの発光線について励起光強度依存性を調べた結果を図5に示す。図5を見ると、アントラセンの発光強度は励起光に対して線形に変化しているが、徐々に飽和し、閾値200 μW (パルスエネルギー=3 $\times 10^{-4} \text{J}/\text{cm}^2$) を超えると超線形に変化することがわかる。また、発光波数域によって励起光強度依存性が異なるこ

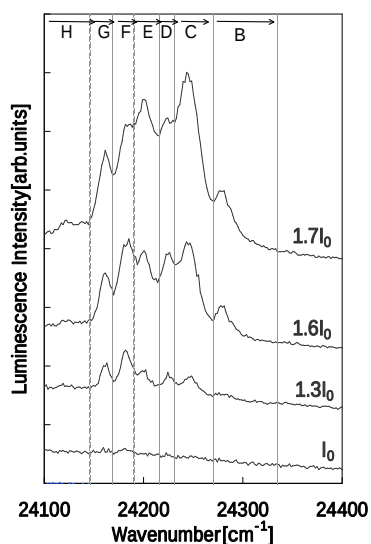


図4. 複数の鋭い発光が現れている領域を拡大したスペクトルの励起光強度依存性

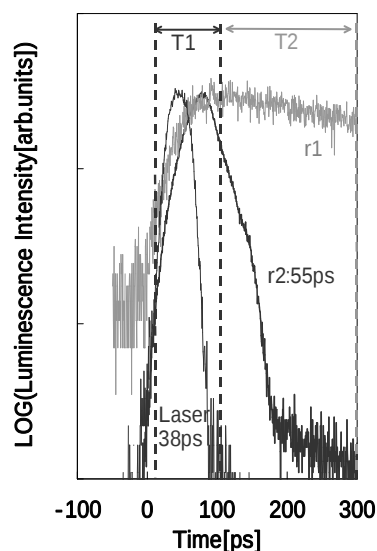


図6. 通常の発光(r1)及び鋭い発光(r2)の発光減衰曲線

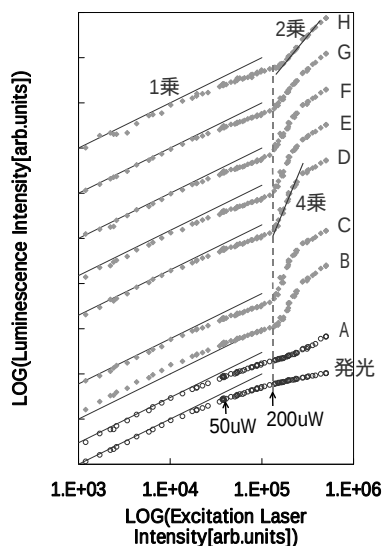


図5. 図4で示した領域における励起光強度依存性

ともわかる。

次に、図4で示した先鋭化した発光帯の減衰特性を調べた結果を図6に示す。図3の一番上のスペクトル ($13I_0$) において、先鋭化した発光帯が現れている $24100\text{cm}^{-1} \sim 24300\text{cm}^{-1}$ (r2) の発光減衰を黒色で、それより低エネルギー側の0-1帯 (r1) の発光減衰を灰色で示した。これより、通常の発光に比べて鋭い発光は55psと短寿命であることがわかる。

F-A(80-20)%のサンプルの偏光発光スペクトルを図7に示す。図に示したD₂の0-0帯、

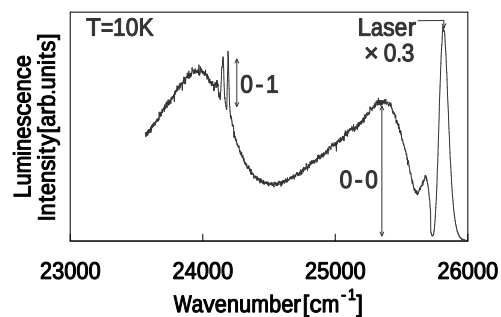


図7. 強励起下の偏光発光スペクトル。(図8の -80° に対応)

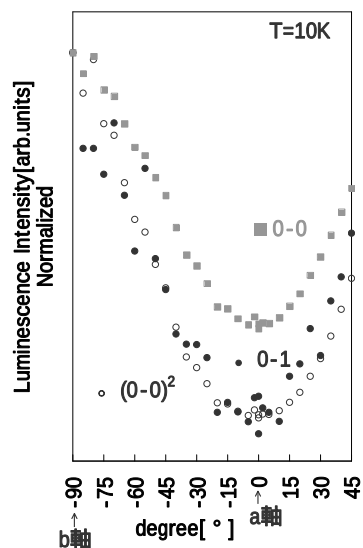


図8. 通常の発光(0-0)(灰色四角)及び鋭い発光線(0-1)(黒丸)の強度の偏光依存性

0-1帯の鋭い構造のピーク強度の偏光依存性をそれぞれ灰色四角、黒丸で図8に示す。これらは、 -90° において強度を規格化してある。0-0帯、0-1帯の発光強度は、 0° 付近で最も弱くなっていることがわかる。また、0-1帯の発光強度は、白丸で示した(0-0帯)²で良くフィッティングできていることがわかる。

強励起によって現れた複数の鋭い発光線が、石英板自体やフルオレンが原因で現れたのでないことを確認するために、対照実験としてF-A(99.5-0.5)%のサンプルで測定を行った。この試料の発光・吸収スペクトルを図1bの上に示す。Mの0-0発光帯が 25950 cm^{-1} 付近に、D₁の0-0発光帯が 25850 cm^{-1} 付近に観測され、そこから低エネルギー側に向かって分子内フォノン放出を伴った構造が現れている。このサンプルは、励起レーザーの波長において顕著な吸収を持たないが、強励起下でMやD₁の弱い発光が観測され、これらの発光は励起光に対して線形に変化した。さらに、MやD₁のスペクトル形状に変化はなく、石英板自体やフルオレンによる発光も観測されなかった。

5. 考察

F-A(80-20)%のサンプルでは、励起光強度の増加と共に、0-1帯の高エネルギー側に非線形に増大する鋭い発光線が現れた。鋭い発光線の減衰時間は55ps程度で弱励起下のD₂発光の寿命4.5nsより2桁程度短かった。しかし、F-A(99.5-0.5)%のサンプルではそのような現象は起きなかった。したがって、強励起によって現れる複数の鋭い発光線は、D₂発光の誘導放出によると考えられる。発光線が複数現れた理由は、レーザー照射域内に共振波長の異なる共振器構造が複数存在したとすれば説明できるが、今後、妥当性を吟味する必要がある。

窒素レーザー(4ns, 1kW, 29665 cm^{-1})を用いてアントラセン添加濃度0.2%のフルオレン結晶(厚さ0.3mm)を励起すると、モノマー発光が 24509 cm^{-1} においてレーザー発振することが既に報告されている^[3]。今回の鋭い発光線は 24200 cm^{-1} 付近であり、約 300 cm^{-1} 低エネルギーになった。これは、発

光種がダイマーになったことで発振波数が低エネルギーにシフトしたと考えられ、このこともダイマー状態からの誘導放出であることを支持する結果となっている。また、単位面積当たりの閾値パルスエネルギーは、^[3]では室温において 2 J/cm^2 であるのに対して、F-A(80-20)%のサンプルでは、10Kにおいて $3 \times 10^{-4}\text{ J/cm}^2$ である。測定温度や励起パルス巾の違いもあるが、F-A(80-20)%のサンプルの方が閾値が3桁近く小さくなった。

図8より -90° (b軸)偏光と 0° (a軸)偏光の通常発光(0-0)の強度比 I_b/I_a は約3であり、鋭い発光(0-1)の比はその二乗で約9である。アントラセン分子の最低励起状態への遷移双極子モーメントは分子の短軸方向であり、短軸とb軸のなす角を θ として偏光比 I_b/I_a は $\cot^2 \theta$ となる。通常発光(0-0)の偏光比3からはこの角度が30度と求まる。フルオレン単結晶、アントラセン単結晶それぞれの構造における分子の短軸とb軸のなす角は34.5度、26度であり、フルオレン単結晶中のアントラセン分子数個の凝集体中では分子軸の向きがこれらの間の値になっているといえる。鋭い発光線(0-1)の偏光比がより大きいことは、利得あるいはフィードバックの効率に異方性があることを示している。より詳細に議論するためには、利得の大きさ、フィードバックがあるとすれば共振器の構造などを明らかにしていく必要がある。

6. まとめ及び今後の課題

F-A(80-20)%に高密度励起すると、先鋭化した複数の発光線が観測された。その強度は励起強度に対して非線形に増大し、寿命は通常発光より短寿命であったことからD₂発光の誘導放出であると結論付けた。複数の発光線の存在、その偏光特性を理解するためには、今後、利得や共振器構造を明らかにしていく必要がある。

参考文献

- [1] T. Aoki-Matsumoto, et al., J. Lumin. No.129, 1531-1534, (2009)
- [2] T. Aoki-Matsumoto, et al., Phys. stat. sol. (c) 6, No.1, 228-231, (2009)
- [3] N. Karl, Phys. stat. sol. (a) 13, 651, (1972)