# PVA中に分散したペリレン微粒子におけるホールバーニング 光学スペクトルから見た性質

甲南大院自然<sup>A</sup>,甲南大量子ナノテク研<sup>B</sup>,阪大院基礎工<sup>C</sup>

菅原康輔<sup>A</sup>,青木珠緒<sup>A,B</sup>,水野健一<sup>A,B</sup>,市田正夫<sup>A,B</sup>安藤弘明<sup>A,B</sup>,伊藤正<sup>B,C</sup>

Hole-burning of Perylene Microcrystallites Embedded in PVA

### -Approach from Absorption Spectra-

Dept.of Physics, Graduate School of Natural Science, Konan Univ. <sup>A</sup>, Quantum Nanotechnology Laboratory, Konan Univ. <sup>B</sup>, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. <sup>C</sup>

K. Sugahara<sup>A</sup>, T. Aoki<sup>A, B</sup>, K. Mizuno<sup>A, B</sup>, M. Ichida<sup>A, B</sup>, H. Ando<sup>A, B</sup>, T. Itoh<sup>B, C</sup>

## Abstract

Optical properties of perylene microcrystallites embedded in polyvinyl alcohol are studied by analyzing the absorption spectra. A hole-burning phenomenon is observed as a dip in the 0-0 absorption bands after a perylene-PVA specimen at 10K is strongly irradiated with the light of 0-0 the absorption region. The dip becomes shallower with increasing temperature. From the temperature dependence of deepness of the dip the activation energy to destroy the hole is estimated to be 30 cm<sup>-1</sup>.

1.はじめに

芳香族分子のバルク結晶や分子に関す る研究は古くから行われてきた。現在は、 大きさがそれらの中間に位置する微粒子 に関する研究に注目されている。これまで の我々の研究では広い粒径分布を持つ試 料を作るため、混晶[1]やポリマー[2]中に 微粒子を分散させた試料を作製してきた。

最近、ポリビニールアルコール(PVA) 中に分散したペリレン微粒子の系につい て、低温(10K)で試料にレーザ光で強励起 を行いホールバーニング現象を観測した。 [3] ここでは発光スペクトルの励起波数 依存性から得た一種の「励起スペクトル」 でホールバーニング現象を見出したが、吸 収スペクトルにおいては観測されていな かった。その理由は、試料の光学密度が低 いことと、気泡が多く含まれており、測定 光が散乱されることなどが測定を困難に していたためである。今回は、吸収スペク トルでホールバーニングを捕らえること を目的とし実験を行い、得られた結果につ いて考察する。

2.実験方法

# <u>2-1.試料作製</u>

市販ペリレン(SIGMA ALDRICH 社、純 度 99.5%)を化学反応処理と、帯域溶融精製 法により純化した[4]。それから作製したペ リレンのエタノール溶液を PVA 水溶液に 噴射するという再沈法により微粒子を含ん だ試料を作製した[2]。試料は気泡を発生さ せないように液量と減圧速度を調整して平 坦な表面を得るように工夫した。

### <u>2-2.光学測定</u>

低温(10K)に保つために、He 循環式冷凍 機(Cryomini 岩谷瓦斯 CRT-006-2000)を用 いた。吸収スペクトル測定には、W-lamp からの光を拡大し、その一部を切り出し光 源とした。この光は試料を透過後、分光器 (Acton Spectra Pro-300i) に 導 き CCD(Roper Scientific, LN/CCD-400EB)で 検出した。また、検出信号の S/N 比改善の ため、100 回測定し積分した。発光スペク トル測定には、Xe-lamp を高分解能分光器 (SPEX1000M)を用いて切り出し、励起光と して用いて、後方散乱配置で測定した。



強励起用光源には、Spectra Physics 製 Tsunami レーザ (Ti:Sapphire Laser、パル ス幅 4ps、繰返し周波数 82 MHz)からの光 の倍波を使用した。

3.測定結果及び考察

<u>3-1. 10K での吸収・発光スペクトル</u>

10K での吸収スペクトルの結果を図 1 に 示す。22700cm<sup>-1</sup>近傍に 0-0'吸収帯が見られ、 幅の広さは室温のスペクトルと大差ない。

次に励起光を 0-0'吸収帯域で変化させて 測定した発光スペクトルを図2に示す。この 発光スペクトルは鋭く尖った発光帯とその 低エネルギー側に裾を引く幅の広い発光帯 で構成されており、発光スペクトルには分子 内振動のエネルギー(350、1400cm<sup>-1</sup>など)が 反映された間隔で発光帯が現れる。また、励 起光の移動に伴って振動構造もそれに平行 に動いている。このことから、吸収帯が広い 不均一幅を持つ試料である事が分かる。 <u>3-2.永続的ホールバーニング</u>

図 3 には、励起波数 22536cm<sup>-1</sup>のレーザ光 (励起光強度 5.0mW、スペクトル半値幅 12~15cm<sup>-1</sup>)を試料に 90min 間照射した時の、 照射前後の吸収スペクトルを示した。照射レ ーザ光の光子エネルギーと同じ位置と、さら



20500 21000 21500 22000 22500 23000 Wavenumber[cm<sup>-1</sup>] 図 2:10K での発光スペクトルの励起波数依存性. 励起光の移動に伴って振動構造も同じ波数だけ 移動している。

にそこから 350cm<sup>-1</sup> 高エネルギー側の 0-1' の吸収位置にもホールが確認できる。

次に、図2の発光スペクトルを見ると、励 起光の 350cm<sup>-1</sup> 低エネルギー側に鋭い発光 線が現れる。その強度を励起波数に対して取 った一種の「励起スペクトル」を図4に示す。 このスペクトルにおいても鋭いホールが 0-0'、0-1'に見られる。前述の吸収スペクト ルがこれと同等のものを与えていることが 分かる。





Wavenumber[cm] 図 4: レーザ照射前()・後(実線)・アニール後( )の 励起スペクトル比較. アニール後の励起スペクトルは、照射前のスペクトルに ほぼ復元している。



3-3. ホール生成のレーザ波数依存性

図 5: 強励起により 0-0 吸収帯内に生成した 3 種の 0-0'吸収帯内を異なる光子エネルギーを ホール. もつレーザ光(図の下部に示した)を順次照射し、 生成された3つのホール。

ホール形状の照射レーザ光の光子エネル ギー依存性を調べるため、3つの異なる光子 4.考察 エネルギー (22422cm<sup>-1</sup>、 22699cm<sup>-1</sup>、 22826cm-1)のレーザ光を順次照射し、得られ た吸収スペクトルを図5に示した。ここで用 いたどのレーザ光についても、スペクトル半 値幅は 12~15cm<sup>-1</sup>、レーザパワーは 5.0mW、

照射時間は 90min であった。最初のレーザ 照射(22422cm<sup>-1</sup>)では、この波数位置にホ ールが生成され、更に 350cm-1 ずれた位置に もホールが見られた。励起波数を 22699cm-1 にすると、励起波数の位置にホールが生成す るが、最初に生成したホールが一部埋戻され、 ホールが浅くなる事が確認された。ホール幅 は吸収帯の3 つのどの位置を照射しても約 20cm<sup>-1</sup>であり、ホールの形状にも大きな差は 見られない。そして、ホールの深さは吸収係 数の大きさに依存している結果となった。 3-4. ホール埋戻しの温度依存性

試料を 10K に保つとホールの形状と深さ は変化せず、安定して存在するが、試料温度 上昇に伴ってホールが埋戻されることを見 出した。次に、ホールのアニール温度依存性 を調べるために、アニール処理を行った後、 吸収スペクトルを測定した。アニール処理と はホールが生成され、10Kに保持されている 試料を設定温度(T[K])まで上昇させ、その温 度を 15min 間保ち、再度 10K まで冷却する というものである。各アニール処理後の吸収 スペクトル (T)から最初にホールを生成し た10Kの吸収スペクトル (10K)を差引くこ とにより、「ホール埋戻し」の程度を表し、

(T) - (10K)の値を波数に対して描いた スペクトルを図6に示した。このスペクトル の縦軸は、正が光学密度の増加(ホール埋戻 し量)を、負が光学密度の減少を意味してい る。

4.1.ホール生成に伴う吸収スペクトルの変化

図3と図4は同等のスペクトルであるが、 ホールが明瞭に見えているのは「励起スペク トル」(図 4)であるので図 4 を用いて説明す る。



図6:ホール埋戻しの温度依存性. 各温度でアニール処理後に測定した吸収スペクト ルから 10K でホール生成した吸収スペクトルを差 引いた差スペクトル。縦軸は「ホールの埋戻し」の 大きさに対応する。

強励起前後のスペクトルを比較すると、強 励起した光子エネルギー位置(22535cm-1)に はホールが生成され、それより高エネルギー 側に吸収の増加が見られる。3.1 および 3.2 で述べたようにポリマー中の芳香族分子で 構成された微粒子では 0-0'吸収帯には不均 一幅がある。その原因は単分子からバルク結 5.まとめ 晶に至るまでの大きさの異なる微粒子が存 在するからである。また、微粒子の 0-0'遷移 のエネルギーは構成分子の大きさと共に減 少するから広い不均一幅をもつのである。し たがって、ホール生成位置から高エネルギー 側に吸収の増大が存在することは、ホール生 成時にその微粒子がそれより小さい微粒子 に分裂したと考えられる。また、強励起照射 前とアニール後のスペクトル(図4)を比較 すると、アニール後のスペクトルが強励起前 のスペクトルに復元している。このことは、 ホール生成時に分裂し、小粒経となった粒子 が昇華により試料外へ放出されたとは考え られない。

<u>4.2. ホール埋戻しのための活性化エネルギー</u> ホールの埋戻しの量は、図6において、



図 7:ホールを埋戻した大きさを 1/T の関数として プロットしたもの. ホール埋戻しに必要な活性化エネルギー: 30cm-1。 「ホール埋戻しの大きさ」とは図 6 の 22500cm-1 付 近のホールのピーク値に対応する。

22500cm-1 付近にあるピークの強度に対応 しているので、ピーク強度の対数を温度の逆 数に対してプロットし、図7に示した。この 結果はホール埋戻しの量が温度の逆数に対 して指数関数的に減少していることを意味 しており、ホール埋戻しのための活性化エネ ルギーが、約30cm-1程度と求められた。

永続的ホールバーニング現象を吸収スペ クトルで確認する事が出来た。

ホール生成に伴い、微粒子が強励起によ リ分裂する。

アニールによりホールが埋め戻される。

ホール埋め戻しに必要な活性化エネルギ

ーは約 30cm<sup>-1</sup>である。

30cm<sup>-1</sup>は 42K に対応するので、ホールは 低温でないと安定に存在できない。

#### 6.参考文献

[1] T.Aoki, A.Takama, K.Mizuno, T,Hirai, and M.Matsumura, Phys. Stat. Sol. (c) 3, (2006) 476. [2] K. Mizuno, T. Matsubara, T.Aoki-Matsumoto, M. Ichida, H. Ando, T. Itoh, Phys.Stat.Sol.(c)3,(2006) 3476. [3]松原輔 他: 第18回光物性研究会論文集(2007) p.23. [4] M. Iemura and A. Matsui, Memoirs Konan Uuniv. Science Ser. (1981)7.