

フルオレン - アントラセン混晶における アントラセンダイマーに起因する室温下での誘導放出特性

甲南大院自然^A、甲南大理工^B、立命館大理工^C

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

Characteristics of stimulated emission from anthracene dimer
under room temperature in fluorene-anthracene mixed crystals

Graduate School of Natural Science, Konan Univ. ^A, Dept. of Phys., Konan Univ. ^B, Ritsumeikan Univ. ^C

H. Mizuno^A, T. Aoki-Matsumoto^B, M. Ichida^B, H. Ando^B, T. Hirai^C, K. Mizuno^B

Under high intensity resonant excitation into the D_2 absorption band, sharp luminescence band which is accompanied by vibrational mode structures emerged in the vicinity of D_2 0-1 band peak in fluorene-anthracene mixed crystals with anthracene concentration of 20%. Cavity length L which was obtained from vibrational mode structures is 0.1 to 0.2 mm. Since sample thickness is 0.1 to 0.2 μm , cavities are formed in-plane. Photos of stimulated luminescence showing bright lines which is considered to be edges of such cavities are also presented.

1. はじめに

これまで我々は、芳香族分子凝集体の励起状態のエネルギーや性質が構成分子数に依存してどのように変化するかという興味から、芳香族分子凝集体について研究を行ってきた[1,2]。この研究の過程において、アントラセン凝集体の光学特性のサイズ依

存性を明らかにするために、様々な添加濃度でアントラセンを添加したフルオレン(F)($C_{13}H_{10}$) アントラセン(A)($C_{14}H_{10}$)混晶を詳細に調べた。その結果、フルオレン単結晶中のアントラセンダイマーに起因する発光には、 D_1 と D_2 の2種類あることがわかった。 D_1 発光帯は、ストークスシフトを伴わないためにシャープな発光である。一方、 D_2 発光帯は、ストークスシフトを伴うために巾が広い。 D_1, D_2 発光帯はそれぞれ、格子緩和を伴わない発光と格子緩和を伴う発光であり、共にダイマー発光である。

図1は、セル法によって作製したF(80%)-A(20%)混晶の発光・吸収スペクトルを示している。上付き矢印で示した構造は、添加濃度数%における D_2 発光帯と非常によく似ていることから、添加濃度20%における発光帯についても D_2 と呼ぶこととする。添加濃度20%という高濃度添加サンプル中では、ダイマーよりも大きな凝集体も存在するはずなので、添加濃度20%サンプル中の D_2 発光帯の起源は、3分子以上のアントラセン凝集体中において2分子上に局在した緩和励起状態であると考えられる。

ここ最近の研究で、アントラセン添加濃度20%の試料において、低温(10 K)・高密度励起下で D_2 発光に起因する誘導放出が観

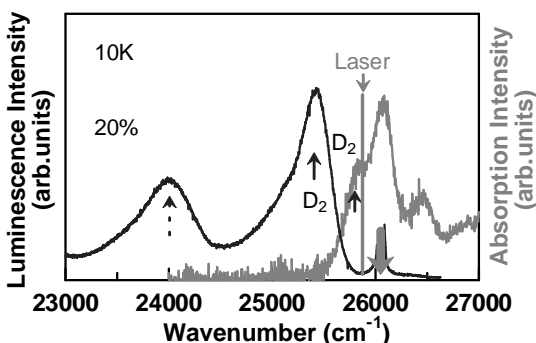


図1. セル法によって作製したフルオレン(80%)-アントラセン(20%)混晶の発光(黒色曲線)・吸収スペクトル(灰色曲線)。これらのスペクトルは、10 K下において、キセノンランプを用いて測定した。上向き実線矢印は0-0帯を示し、上向き点線矢印は0-1帯を示す。灰色下向き太矢印は、キセノンランプの励起エネルギー 26000 cm^{-1} を示す。灰色縦線は、強励起測定時の励起レーザーの励起エネルギー 25870 cm^{-1} を示す。

測されることを見出した[3]。今回は、繰り返し周波数を 1/3 kHz に下げたところ、室温下でも顕著な誘導放出が観測されたので、その結果について報告する。

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。セル法とは、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パ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(7 mm × 10 mm)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する方法である。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。以下の濃度は、仕込み濃度を意味する。

3. 測定方法

発光測定は、室温・大気中にて行った。光学系を図2に示す。励起光源には、励起パルス幅100 fs、繰り返し周波数1/3 kHz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。試料に対して60°方向から励起光を照射し、試料の膜厚方向から出てきた発光を測定した。このときの励起スポット径は 300 μm ×

100 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。検出器の波長分解能は0.07 nmである。試料の発光像を撮影する際は、試料後方に励起光をカットするロングパスフィルターをセットし、試料からの発光のみをカメラで撮影した。

4. 実験結果及び考察

室温下におけるF(80%)-A(20%)混晶の発光スペクトルの励起光強度依存性を図3に示す。以下では、励起光強度を表すのにパルスエネルギー(励起レーザーの1パルス当たりの積分光強度)を用いる。一番下のスペクトルは、弱励起下(50 nJ / pulse)での発光スペクトルであり、D₂の0-1発光帯が24250 cm⁻¹付近に現れている。励起光強度の増加と共に、0-1帯ピーク付近に先鋭化した発光帯が現れた。この発光は励起光強度に対して非線形に増大した。

図4は、図3中に示された光子エネルギー範囲A、Bの積分発光強度の励起光強度依存性を示している。これを見ると、I_Aは励起光強度に対して線形に増大するが、徐々に飽和する。一方、I_Bは、弱励起下ではI_Aと同様の振る舞いをするが、閾値100 nJ / pulse(パルスエネルギー密度: 0.3 mJ / cm²)を

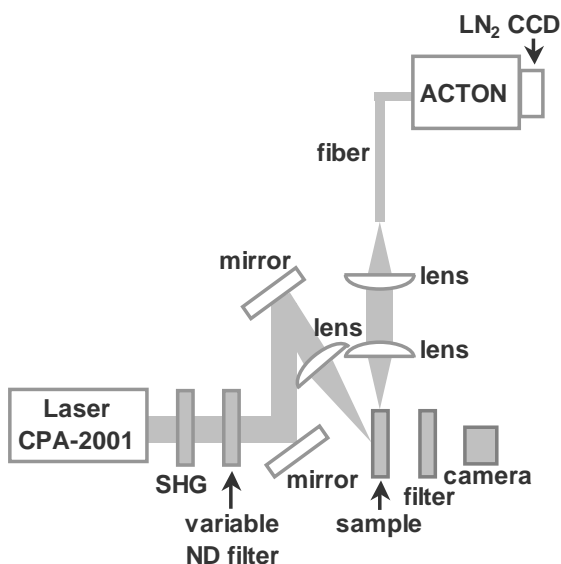


図2. 光学系の模式図。

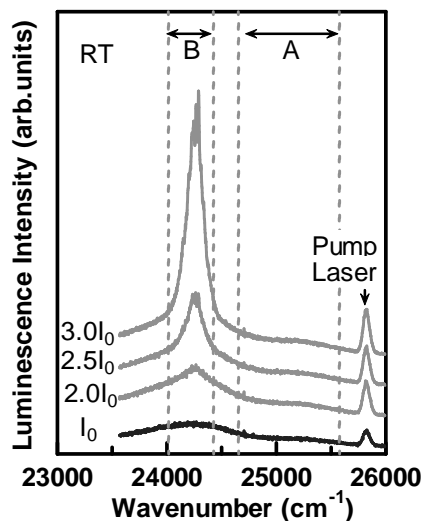


図3. 室温下におけるフルオレン(80%)-アントラセン(20%)混晶の発光の励起光強度依存性。一番下の黒実線は、弱励起下(50 nJ / pulse, I₀)での発光スペクトルである。

超えると、励起光強度に対して超線形に増大する。

図5は、図3における領域Bの拡大図を示している。このスペクトルを見ると、モード構造を伴う発光線が 20 cm^{-1} 程度の振動間隔で観測されていることがわかる。モード構造の振動間隔 $\Delta E = 20\text{ cm}^{-1}$ から、モード構造をもたらずキャビティの光学長は、 $nL = 0.25\text{ mm}$ (キャビティ長 L 、混晶の屈折率 n)となる。試料の膜厚は $0.1 \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ であることから、キャビティは、試料面内方向に形成されていると考えられる。

次に、励起パルスエネルギー別の発光像

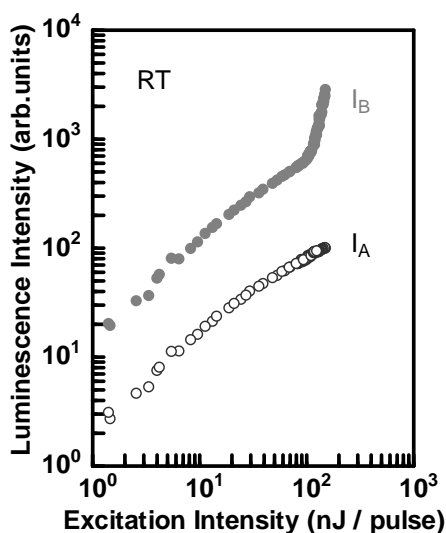


図4. 図3中に示された光子エネルギー範囲A, Bの積分発光強度の励起光強度依存性。

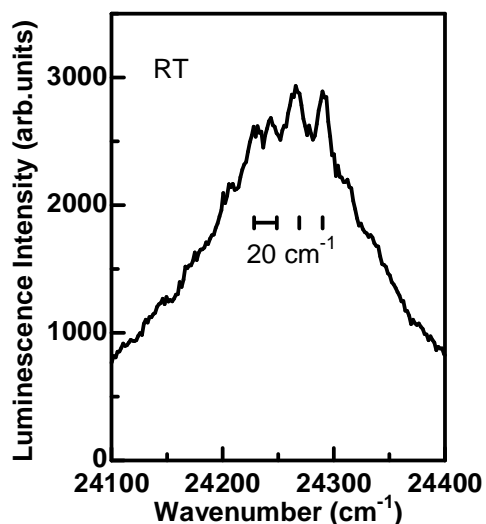


図5. 図3中における領域Bの拡大図。

とその発光スペクトルについて述べる。図6、図7の上図と下図はそれぞれ、パルスエネルギー 190 nJ / pulse 、 360 nJ / pulse で励起したときの発光像とその発光スペクトルである。発光像に見られる明線の間隔は $0.1 \sim 0.2\text{ mm}$ 程度になっている。混晶の屈折率 n を仮に2程度とすると、モード構造から求めたキャビティ長 L は $0.1 \sim 0.2\text{ mm}$ 程度となるので、明線はキャビティの両端であると考えられる。明線は励起光強度を増加させると共に、増加させる前の明線に加えて、新しい明線が現れた。このことは、元々結晶内にあったキャビティ構造の内、発振閾値の低いものから順番に発振していくことを示唆しており、キャビティは、結晶内のクラックが端面となって形成されているのではないかと考えられる。誘導放出に寄与するキャビティ数が少ない図6では、発光スペクトルにモード構造が顕著に現れている。

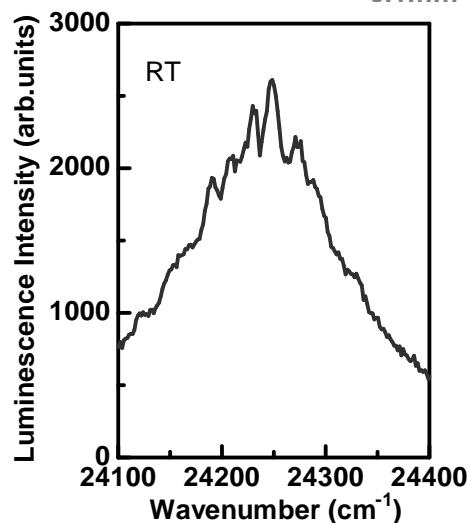
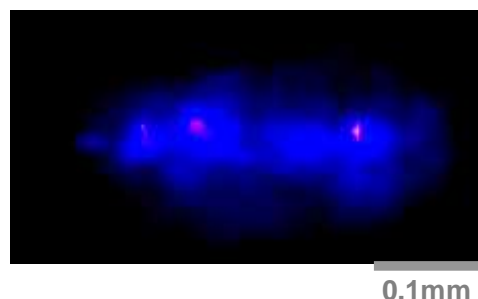


図6. (上) 励起パルスエネルギー 190 nJ / pulse で励起したときの発光像。(下) 励起パルスエネルギー 190 nJ / pulse で励起したときの0-1帯の発光スペクトル。

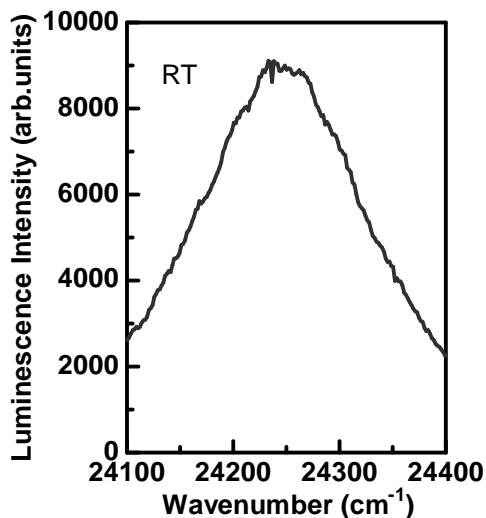
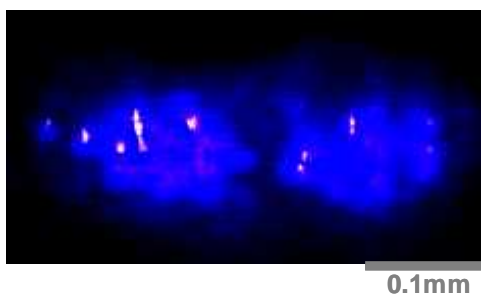


図7. (上) 励起パルスエネルギー360 nJ / pulseで励起したときの発光像。(下) 励起パルスエネルギー360 nJ / pulseで励起したときの0-1帯の発光スペクトル。

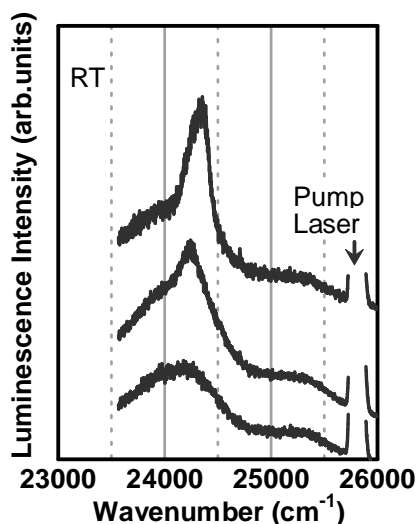


図8. 室温下におけるフルオレン(80%)-アントラセン(20%)混晶の発光の場所依存性。このときの励起パルスエネルギーは、120 nJ / pulseである。

励起光強度を増加させ、図7のように誘導放出に寄与するキャビティ数が増えてくると、モード構造が見えなくなる。これは、キャビティ長の異なる複数のキャビティによるモード構造が重なり合うためではないかと考えられる。

図8は、室温下におけるフルオレン(80%) - アントラセン(20%)混晶の発光の場所依存性である。このときの励起パルスエネルギーは、120 nJ / pulseである。これより、場所によって、顕著な誘導放出が起こる場所とそうでない場所があることがわかる。試料作製中における自然冷却時に偶然できたクラックが結晶内にランダムに存在すると、励起スポット内にそのようなクラックが存在するかどうかで、誘導放出の起き易さが決まることになり、それが場所依存性の原因であると考えられる。

5. まとめ

F(80%)-A(20%)混晶において、格子緩和を伴うアントラセンダイマー-D₂ 発光に起因する誘導放出が室温下で閾値パルスエネルギー密度 0.3 mJ / cm² で観測された。誘導放出による先鋭化した発光帯はモード構造を伴っており、励起光強度に対して超線形に増大する。モード構造の振動間隔から見積もったキャビティ長は 0.1 ~ 0.2 mm 程度となり、キャビティは結晶面内方向だと考えられる。また強励起下での発光像の撮影により、面内キャビティの端面が光っている様子が観測された。

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] 水野斎、青木珠緒、市田正夫、安藤弘明、水野健一：第20回光物性研究会論文集(2009)、P197-P200