

## ペリレン-アントラセン系薄膜の時間分解走査プローブ顕微鏡による研究

(関学大院理工) ○松崎 史晃, 玉井 尚登

【序】微小領域に対して分光を行う顕微分光は様々な分野において極めて重要な研究手段である。特に時間分解顕微分光法は、不均一な環境に存在する分子の励起状態ダイナミクスを実時間で観測することができる非常に優れた分光手段である。一方、有機固体中の励起エネルギー移動に関しては古くから励起子拡散という観点から単結晶や混晶系における蛍光ダイナミクスが研究されている。それに対し、時間分解 SNOM による実時間・実空間での励起子の空間的挙動の研究は少ないが、アントラセン-テトラセン混晶の内部構造の不均一性と成長メカニズムの時間分解 SNOM による研究がなされている[1]。励起子の空間的挙動を調べることは、励起子の拡散過程や伝播機構を知ると同時に、エネルギー伝達機構の解明という観点から重要である。本研究では、研究対象として、アントラセン単結晶とペリレンをドーブしたアントラセン結晶を作製し、エネルギー伝達機構を解明する目的でこれらの薄膜結晶における励起子の空間的伝播挙動を時間分解 SNOM (図1)、シングルフォトンタイミング法により解析した。さらに、局所的に光を照射することによる表面モルフォロジー変化についても考察したので報告する。

【実験】薄膜結晶は3種類の方法で作製した。ひとつは昇華法で、所定濃度のペリレン溶液を市販試料のアントラセン微結晶と混合し、溶媒除去を行った後 Ar ガス置換したガラス管中で加熱し、昇華により薄膜結晶を作製した。後2つは、圧力下でアントラセン微結晶を加熱・融解させ薄膜を作製する方法と、所定濃度のペリレン溶液とアントラセン溶液を混合した溶液をキャスト法により作製する方法である。図2には作成したキャスト膜の蛍光スペクトルの相対強度を示す。作成した試料は、大気中ないし窒素雰囲気状態中、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光とする時間分解 SNOM、シングルフォトンタイミングシステムにより解析した。

【結果・考察】昇華法で作製したアントラセンのみの薄膜では、トポ像にマイクロメートルオーダーの不均一性の

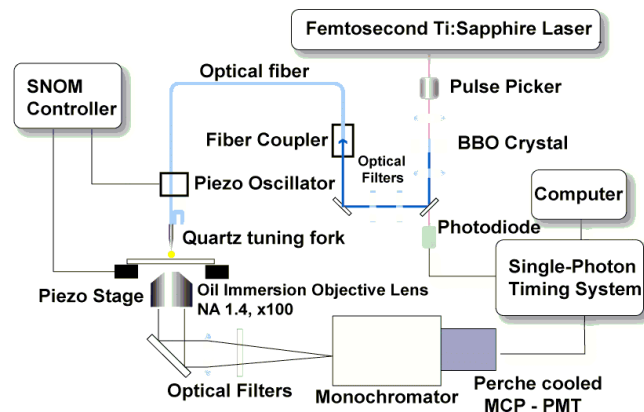


図1. 時間分解 SNOM のシステム

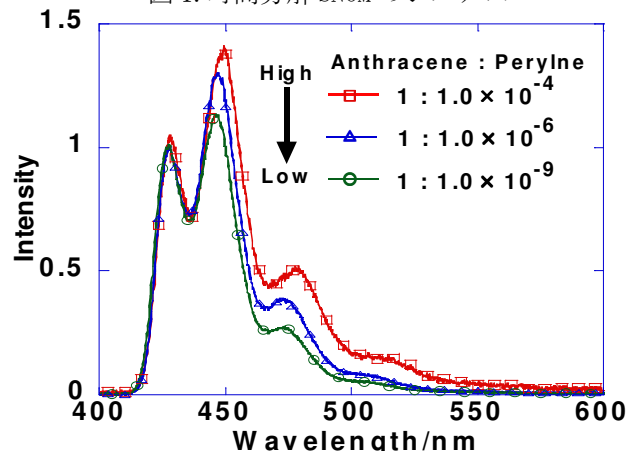
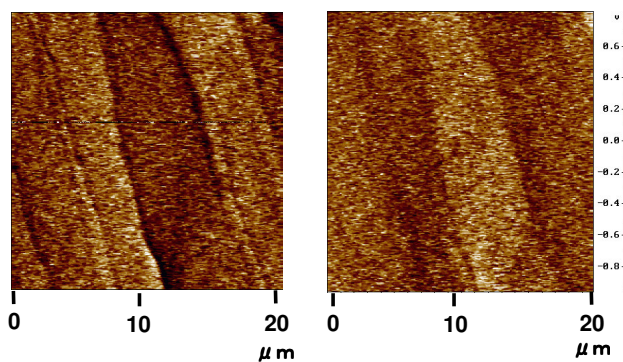


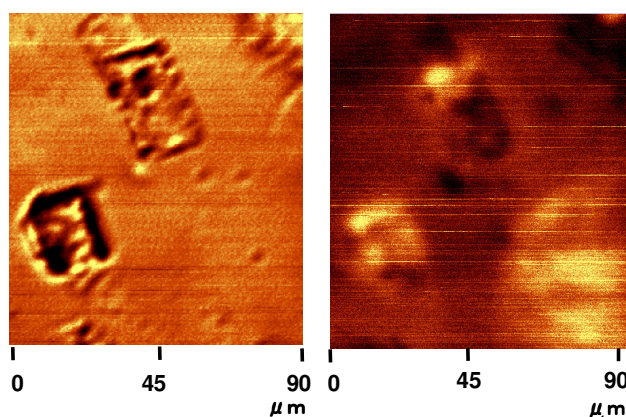
図2. アントラセン、ペリレン混合薄膜の蛍光スペクトルの相対強度

構造が見られるものの 蛍光像と良い対応が見られた。また蛍光寿命も場所による差が観測されず蛍光減衰曲線は単一指数関数的に近い(平均寿命 8~10ns)。一方、圧力下で加熱・融解法で作製した薄膜はトポ像と蛍光像が一致せず、多くの格子欠陥が存在すると共に薄膜結晶内部の不均一性が示唆された。さらに、局所領域の蛍光寿命も不均一性を反映して場所により大きく異なっており、平均寿命は 0.7~1.2ns とアントラセン単結晶寿命に比べかなり短いことがわかった。一方、アントラセン/ペリレン混晶における励起エネルギー移動を調べるため蛍光ダイナミクスを解析した。時間分解 SNOMにより測定したアントラセン/ペリレン混合昇華膜モル混合比 1 : 9.95 × 10<sup>-6</sup> の蛍光像(図3)を示す。アントラセンの観測波長 420nm の蛍光像で明るい部分がペリレンの観測波長 510nm での暗い部分に対応していることがわかるペリレンへのエネルギー移動は 10<sup>-7</sup> 程度の極めて薄いペリレン濃度でも起こっており、アントラセン間のエネルギー拡散が支配的である。さら



モル混合比 Anthracene : Perylene = 1 : 9.95 × 10<sup>-6</sup>

図 3: アントラセンペリレン混合昇華膜の SNOM 蛍光像  
(観測波長: 左 420nm、右 510nm)



モル混合比 Anthracene : Perylene = 1 : 1.0 × 10<sup>-4</sup>

図 4: アントラセンペリレン混合キャスト膜の顕微蛍光像  
(観測波長: 左 430nm、右 500nm)

に、シングルフォトンタイミング法によりアントラセン/ペリレン混合キャスト膜(モル混合比 1 : 1.0 × 10<sup>-4</sup>)の顕微蛍光像を測定した。アントラセンの吸収波長(400nm)で励起させ、観測波長430nm(図4左)の蛍光像で明るい部分が観測波長500nm(図4右)での暗い部分に対応していることがわかるこのことからアントラセン結晶の構造を反映してペリレンとアントラセンの蛍光ダイナミクスが異なり、アントラセン/ペリレン混合昇華膜および混合キャスト膜のどちらもペリレンが局所的に存在し、均一には分布していないことがわかった。さらに、アントラセンのみの薄膜を用いた場合、SNOMチップからの励起光によって薄膜結晶表面の形状変化が誘起され、表面が数十 nm 盛り上がるということがわかった。また、この盛り上がりの範囲は、プローブ先端からの励起光による試料中のエネルギー拡散範囲とほぼ対応しており、励起エネルギーの拡散が光加工の分解能に重要な役割を果たしていることがわかった。

#### 【参考文献】

[1] H. Yoshikawa, K. Sasaki, and H. Masuhara et al., J. Phys. Chem. B, **104**, 3429 (2000).