

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3682528号
(P3682528)

(45) 発行日 平成17年8月10日(2005.8.10)

(24) 登録日 平成17年6月3日(2005.6.3)

(51) Int. Cl.⁷

G01N 21/64

F I

G01N 21/64

Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-15942 (P2002-15942)</p> <p>(22) 出願日 平成14年1月24日 (2002.1.24)</p> <p>(65) 公開番号 特開2003-215041 (P2003-215041A)</p> <p>(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)</p> <p>審査請求日 平成15年6月18日 (2003.6.18)</p>	<p>(73) 特許権者 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1</p> <p>(72) 発明者 市野 善朗 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人 産業技術総合 研究所 つく ばセンター内</p> <p>(72) 発明者 齊藤 一朗 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人 産業技術総合 研究所 つく ばセンター内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 固体試料の絶対蛍光量子効率測定方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体試料の絶対蛍光量子効率測定方法であり、積分球に分光放射照度標準電球からの光を入射させ、この入射光に起因する光を測定することにより装置の分光感度を求め、また、固体試料を励起する励起光を入射させ、該励起光に起因する光を測定することにより、該励起光のみによる第1のスペクトルを求め、次に、該積分球の中央部に試料を設置し、該試料に該励起光を照射し、第2のスペクトルを測定する固体試料の絶対蛍光量子効率測定方法において、該分光感度を求めるに際し、該積分球内に該固体試料を設置せずに、該標準電球からの光に起因する光による第3のスペクトルを求め、次に、該積分球の中央部に該固体試料を設置し、該標準電球からの光が直接該試料に当たらない状態にして、該標準電球からの光に起因する光を測定することにより該標準電球からの光に起因する該第3のスペクトルの補正を行うことを特徴とする固体試料の絶対蛍光効率測定方法。

【請求項2】

請求項1記載の固体試料の絶対蛍光量子効率測定方法において、上記励起光のみによるスペクトルを求めるに際し、上記積分球内に上記固体試料を設置せずに、上記励起光に起因する光を測定することにより第1のスペクトルを求め、次に、上記積分球の中央部に該固体試料を設置するが、該励起光が直接当たらないようにして、該励起光に起因する光を測定することにより第4のスペクトルを求め、該第1、該第2及び該第4のスペクトルに基づいて、該試料に入射した光子数とそれに起因して発生した蛍光光子数との比を算出して絶対蛍光量子効率を求めることを特徴とする固体試料の絶対蛍光量子効率測定

10

20

方法。

【請求項3】

上記請求項1又は2のいずれかに記載の固体試料の絶対蛍光量子効率測定方法において、上記装置の分光感度を求めるための上記入射光及び上記励起光のみによるスペクトルを求めるための該励起光は、上記積分球に設けられた第1の入射ポートを通して該積分球に導入し、上記固体試料への該励起光の照射は、上記積分球に設けられた第2の入射ポートを通して行うことを特徴とする固体試料の絶対蛍光量子効率測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、照明、ディスプレイ機器等に用いられる薄膜状の発光材料等の固体試料における絶対蛍光量子効率を測定する方法及びそれに用いる測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体試料の蛍光量子効率は、それを発光材料に用いる発光素子の性能限界を見積もる上で非常に重要な基礎物性値である。また、発光のメカニズムを議論するうえでも重要である。

蛍光量子効率とは、一般に下記のように定義される。

【数1】

$$\text{蛍光量子効率} = \frac{\text{試料が出射した蛍光フォトン数}}{\text{試料が吸収したフォトン数}}$$

蛍光量子効率測定は、相対測定法と絶対測定法とがあるが、信頼できる参照材料を得ることが困難なため、相対測定法はほとんど用いられない。

一方、絶対測定法に関しては、上記(数1)の分母、分子ともに精密に求める必要がある。分母に関しては、入射光強度、および実際に試料に吸収された入射光の割合を精密に評価する必要があり、分子に関しては、蛍光総量を求めるための装置、すなわち配光測定装置又は積分球が必要である。このうち、積分球を用いる方法は、測定の簡便、測定時間、精度の点において優れているため、よく用いられている。

【0003】

積分球を用いた蛍光量子効率の測定方法の一例として、『蛍光体の量子効率測定方法および測定装置』（特開平9-292281、図4参照）がある。この方法によれば、まず分光放射照度標準電球を用いて、装置全体の分光感度を求める。次に、試料を積分球壁面に取り付け、励起光を入射させ、積分球出射口に取り付けた分光器により分光し、反射光および蛍光を含むスペクトルを測定する。次に、試料を分光拡散反射率が既知の標準試料と取り替え、反射光のスペクトルを測定する。これらの結果から、試料の入射光強度に対する吸収率を求め、さらに拡散反射光による間接入射光の寄与を考慮することにより、絶対蛍光量子効率を求める。

しかし、この方法では、励起光に対して完全に不透明、即ち透過率がゼロである試料にしか適用できない。

【0004】

次に、試料の透過率に依存せずに用いることが出来る絶対蛍光量子効率測定方法の一例を挙げる(J.C. de Mello et al. "Adv. Mater." 9 (1997) 230、図5参照)。この方法によれば、入射光強度のうち、試料に吸収された割合を精密に求めるため、3種類の異なる配置で測定を行なう。第1には、試料を取り付けず、励起光のみを積分球内に入射させる(測定a)。第2には、励起光が直接試料に入射しないよう、試料を積分球内に取り付ける(測定b)。第3には、励起光が直接試料に入射するよう、試料を積分球内に取り付ける(測定c)。測定aとbの結果を比較すれば、試料における拡散反射による間接入射光の寄与が求められ、測定bとcの結果を比較すれば、試料における直入射光の吸収率が求められると同時に、蛍光に間接光の寄与の補正を施すことができる。

10

20

30

40

50

この方法では、積分球を含む測定装置全体の相対分光感度を求める必要があるが、この例においては、相対分光感度は考慮されていない。また、標準電球を用いて装置関数を求める方法も提案されているが(N.C. Greenham et al. "Chem. Phys. Lett." 241 (1995) 89.)、積分球の分光補正係数が求められるに過ぎず、分光器および検出器までを含めた装置全体を校正することはできない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従来の固体試料における絶対蛍光量子効率の測定方法においては、励起光に対して透過率がゼロである試料にしか適用できないか、又は試料の透過率に依存せずに用いることが出来るとしても、測定装置全体の相対分光感度を校正することが出来ないために、精密に量子効率を決定することが出来ないという問題があった。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

本願発明は、試料の透過率に依らずに用いることができ、かつ装置全体の相対分光感度を校正することにより、精密に固体の絶対蛍光量子効率を測定することが出来る方法および装置を提供するものである。

【0007】

本願発明においては、まず、分光放射照度標準電球を用いて装置全体の分光感度校正を行い、次に、励起光単独のスペクトル、励起光を固体試料に照射し、該試料が発する蛍光のスペクトルを測定することにより、固体の絶対蛍光量子効率を測定することができる。

20

【0008】

本願発明における測定装置は、入射ポート、試料用アタッチメント付きポート及びファイバー出射ポートを備えた積分球、ファイバーバンドル、分光器、光検出器、光検出器用コントローラ、制御用コンピュータ、励起光源、校正用分光放射照度標準電球および標準電球用電源により構成される。光検出器は、フォトダイオードであっても、光電子増倍管であっても、CCDマルチチャンネル検出器であっても構わないが、測定時間の短縮および簡便さの観点からCCDマルチチャンネル検出器が望ましく、さらには感度の観点から液体窒素冷却又は電子冷却タイプのCCD検出器が望ましい。また、励起光源は、単色光源でさえあれば、レーザー光源であっても、良くコリメートされたインコヒーレント光源(例えば発光ダイオードや水銀灯など)であっても構わないが、簡便さと安定性の観点からレーザー光源が望ましい。

30

【0009】

【実施例】

以下、図1を用いて、本願発明の実施例について説明する。1は、積分球、2は、ファイバーバンドル用出射ポート、3は、入射ポート、4は、アタッチメント取り付け用ポートである。ファイバーバンドル用出射ポート2には、ファイバーバンドル17が装着できる。入射ポート3には、アパーチャ-6が装着できる。アパーチャ-6の開口径は、励起光源16からの入射光のビームサイズよりわずかに大きいことが望ましい。7は、固体試料8を取り付けるためのアタッチメントである。固体試料8は、固体試料8からの発光が、直接出射ポート2から出射しないように配置しなければならない。バッフル9は、出射口2に対し、固体試料8からの発光の直入射光、および分光放射照度標準電球10もしくは励起光源16からの積分球壁面への入射光の一次反射光を遮光することができれば、積分球内の取り付け位置は問わない。分光放射照度標準電球10は、入射ポート3からちょうど50cm離れた位置に設置する。このとき入射ポート3から標準電球10までの距離は、厳密に測ることが必要である。11は、標準電球10のためのDC電源である。12は、分光器であり、ファイバーバンドル17を装着できる。分光器12で分光された光は、光検出器13に入射する。光検出器13は、コントローラ14を介して、分光器12とともにコンピュータ15により制御される。

40

【0010】

【測定の手順】

測定は、下記の手順により行われる。

50

最初に、積分球、ファイバーバンドル、分光器および光検出器の全てを含む装置全体の相対分光感度の校正を行なう。入射ポート3にアパーチャー6を装着し、標準電球10を指示通りの方法で点灯させ、光検出器13によりスペクトルC()を測定する。このとき、固体試料8はまだ球内に設置しない。標準電球10からの光は、積分球による一次反射光がアパーチャー6から戻って行かないように、垂直入射に対して角度 θ をつけて入射させる。このとき、標準電球10の分光放射照度をE()とすると、入射光の分光放射束($W \cdot nm^{-1}$)はE()に比例するので、波長 (nm)における装置全体の相対分光感度G()($W^{-1} \cdot nm^{-1}$)は下記の式で与えられる。

【数2】

$$G(\lambda) = \frac{C(\lambda)}{E(\lambda)}$$

10

【0011】

次に、標準電球10は点灯させたままで遮光し、さらに励起光源16を点灯させる。図2(a)にあるように、試料が積分球内に存在しない状態で励起光を入射ポート3より入射させる。励起光源16からの入射光路は、標準電球10からの光路と一致させる。このときと、図3(a)にあるような励起光成分のみのスペクトルが測定され、これを L_a ()とする。

【0012】

次に、標準電球10の遮光を解除し、励起光源16を遮光する。試料8をアタッチメント7に標準電球10からの入射光が直接あたらないような位置に固定し、標準電球10からの入射光によるスペクトルC'()を測定し、下記の補正係数を求める。

20

【数3】

$$Q(\lambda) = \frac{C'(\lambda)}{C(\lambda)}$$

【0013】

次に、標準電球10を消灯させ、図2(b)にあるように、固体試料8を積分球内の直接励起光が当たらない位置に固定して励起光を入射させると、図3(b)にあるようなスペクトルが測定される。レーザー散乱光部分を L_b ()とし、蛍光成分を P_b ()とする。この場合、試料をかすめて直接積分球壁面にあって拡散反射したレーザー光が全方位から固体試料8に均等入射し、その一部を固体試料8が吸収し、それによって蛍光が生じる。このとき均等入射光の固体試料8での吸収率を μ とすると、 L_b ()は、

30

【数4】

$$L_b(\lambda) = L_a(\lambda)(1 - \mu)$$

と表せるので、吸収率 μ は、

【数5】

$$\mu = 1 - \frac{L_b(\lambda)}{L_a(\lambda)}$$

40

と表せる。

【0014】

数3で求めたように、固体試料8が積分球内に存在することによって装置全体の相対分光感度が変化するが、数4は、励起波長における相対分光感度の変化を示している。一方、蛍光スペクトル P_b ()については、次式により補正することができる。

【数6】

$$P_b'(\lambda) = P_b(\lambda)Q(\lambda)$$

【0015】

ここで、蛍光の再吸収、及び再吸収による蛍光が無視できると仮定すれば、数6は、固体

50

試料 8 の存在による積分球全体の分光拡散反射率の変化に対する補正を与える。

【 0 0 1 6 】

次に、図2(c)にあるように、固体試料 8 の位置を移動させ、固体試料 8 に直接励起光が入射するようにすると、図3(c)にあるようなスペクトルが測定される。レーザー散乱光部分を $L_c(\)$ とし、蛍光成分を $P_c(\)$ とする。 $L_c(\)$ は、直入射光に対する試料の吸収率 A を用いて

【 数 7 】

$$\begin{aligned} L_c(\lambda) &= L_b(\lambda)(1-A) \\ &= L_a(\lambda)(1-\mu)(1-A) \end{aligned}$$

10

と表せるので、吸収率 A は

【 数 8 】

$$A = 1 - \frac{L_c(\lambda)}{L_b(\lambda)}$$

と表せる。

【 0 0 1 7 】

蛍光成分については、固体試料 8 に直接入射した励起光による蛍光 $P_{c1}(\)$ の他に、実験 (20 b) と同様、間接均等入射光による蛍光 $P_{c2}(\)$ が存在し、下記のように和で表すことができる。

【 数 9 】

$$P_c(\lambda) = P_{c1}(\lambda) + P_{c2}(\lambda)$$

【 0 0 1 8 】

蛍光量子効率の定義式 (数 1) にある「出射光子数」は $P_{c1}(\)$ に相当する量である。一方、 $P_{c2}(\)$ については、下記のように改めることができる。

【 数 1 0 】

30

$$P_{c2}(\lambda) = (1-A)P_b(\lambda)$$

【 0 0 1 9 】

さらに、数 6 と同様に下記の補正を行なう。

【 数 1 1 】

$$\begin{aligned} P_c'(\lambda) &= P_c(\lambda)Q(\lambda) = P_{c1}(\lambda)Q(\lambda) + P_{c2}(\lambda)Q(\lambda) = P_{c1}'(\lambda) + P_{c2}'(\lambda) \\ P_{c2}'(\lambda) &= P_{c2}(\lambda)Q(\lambda) = (1-A)P_b(\lambda)Q(\lambda) \end{aligned}$$

40

【 0 0 2 0 】

蛍光量子効率の定義式 (数 1) は、下記のように書くことができる。

【 数 1 2 】

$$\eta = \frac{\int \frac{P_{c1}'(\lambda)}{kG(\lambda)} \cdot \frac{\lambda}{hc} d\lambda}{A \times \int \frac{L_a(\lambda)}{kG(\lambda)} \cdot \frac{\lambda}{hc} d\lambda}$$

ここで、 $kG(\)$ は絶対分光感度 ($\text{counts} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$) を表す。また、 h はプランク定数、 c は光速である。数 12 は数 9、数 10、数 11 を用いて下記のように改められる。

50

【数 1 3】

$$\eta = \frac{\int \left(P_c(\lambda) - \frac{L_c(\lambda_{ex})}{L_b(\lambda_{ex})} P_b(\lambda) \right) \cdot \frac{Q(\lambda)\lambda}{G(\lambda)} d\lambda}{\left(1 - \frac{L_c(\lambda_{ex})}{L_b(\lambda_{ex})} \right) \int L_a(\lambda) \frac{\lambda}{G(\lambda)} d\lambda}$$

ここで λ_{ex} は励起波長を示す。数8より、測定値 $L_a(\lambda)$ 、 $L_b(\lambda)$ 、 $L_c(\lambda)$ 、 $P_b(\lambda)$ 、 $P_c(\lambda)$ および相対分光感度 $G(\lambda)$ と分光補正係数 $Q(\lambda)$ を用いて、絶対蛍光量子効率 η が (数 1 3) のように求められる。

10

【0021】

なお、上記実施例においては、入射ポートは1個で説明したが、鏡面状の試料については、入射ポートを二つ用意し、上記装置全体の分光感度を求めるための上記入射光及び上記励起光のみによるスペクトルを求めるための該励起光は、上記積分球に設けられた第1の入射ポートを通して該積分球に導入し、上記固体試料への該励起光の照射は、上記積分球に設けられた第2の入射ポートを通して行う方が、精度が高くなる。

【0022】

【発明の効果】

本願発明によれば、様々な固体試料に対して、簡便な方法で信頼性の高い蛍光量子効率を求めることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明による固体試料の絶対蛍光量子効率測定装置の構成図

【図2】本願発明による積分球内の固体試料の配置図

【図3】本願発明による測定スペクトルの例

【図4】従来の積分球を用いた蛍光量子効率の測定方法の一例

【図5】従来の絶対蛍光量子効率測定方法の一例

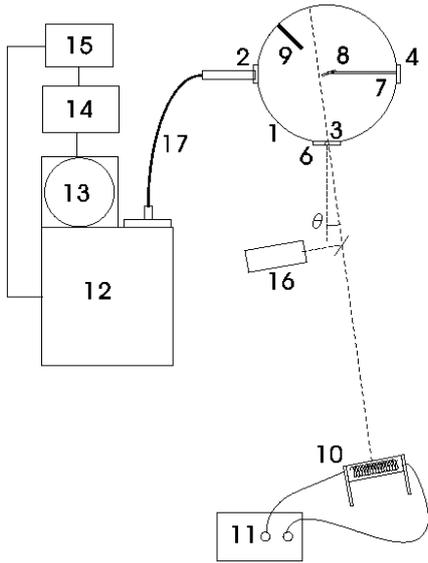
【符号の説明】

- 1 積分球
- 2 バンドルファイバー用出射ポート
- 3 入射ポート
- 4 アタッチメント取り付け用ポート
- 6 アパーチャー
- 7 アタッチメント
- 8 固体試料
- 9 パッフル
- 10 分光放射照度標準電球
- 11 DC電源
- 12 分光器
- 13 光検出器
- 14 コントローラ
- 15 コンピュータ
- 16 励起光源
- 17 ファイバーバンドル

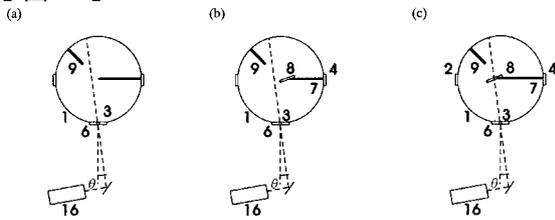
30

40

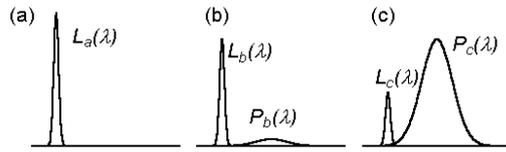
【 図 1 】



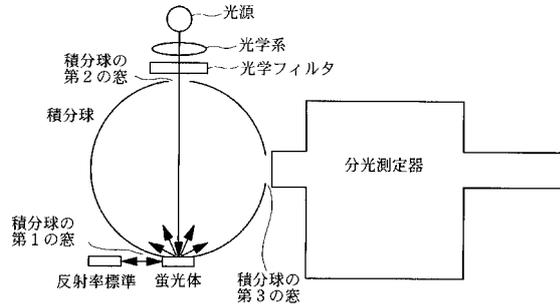
【 図 2 】



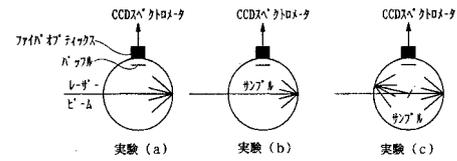
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 薮 洋司
茨城県つくば市東1-1-1
つくばセンター内
独立行政法人 産業技術総合研究所
- (72)発明者 八瀬 清志
茨城県つくば市東1-1-1
つくばセンター内
独立行政法人 産業技術総合研究所
- (72)発明者 高田 徳幸
茨城県つくば市東1-1-1
つくばセンター内
独立行政法人 産業技術総合研究所

審査官 横井 亜矢子

- (56)参考文献 特開平09-292281(JP,A)
特開昭50-141383(JP,A)
特開2003-214945(JP,A)
John C. de Mello, An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence
Quantum Efficiency, ADVANCED MATERIALS 1997.9, NO.3, PAGE.230-232
- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G01N 21/00-21/74
G01J 3/00-3/42
JICSTファイル(JOIS)