

4P043 プロトン移動型レーザ色素薄膜の誘導放出特性

(信州大繊維) 坂井賢一, 続木武雄, 伊藤恵啓, 市川 結, 谷口彬雄

【はじめに】 有機発光ダイオード(OLED)研究の進展を背景に, 有機電界発光からレーザ発振を実現しようという試みが90年代後半から始められ多くの努力が払われてきたが, 未だ発振の報告例はない.¹⁻³⁾レーザ活性媒質のエネルギー準位間に反転分布を作り出し, 誘導放出を引き起こすためには, 媒質自体の発光による光学利得が導波路内での吸収や散乱などによる損失の総和を上回る必要がある. しかしながら, OLED素子内部では有機材料の低移動度のため, 注入された電子とホールがレーザ色素上で再結合して生成されるエキシトンの数よりも, 再結合に至らないキャリア輸送材料上の電荷(ポーラロン)の数の方が圧倒的に多い状況にあり, これらポーラロンによる吸収が多大な損失となって誘導放出が起こらないというのが実情である.

我々はポーラロン吸収の回避に向けた材料設計からのアプローチとして, プロトン移動(PT)型レーザ色素に着目した. PT色素の特徴は, 反転分布形成に必要なレーザ4準位が励起状態分子内PT反応による互変異性を基に構築されている点にある.⁴⁾吸収体と発光体の異なった核配置を反映して, ストークスシフトは $6000 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ という広範囲に及び, またそのシフト量は置換基の種類や周囲の環境により敏感に変化する.⁵⁾よって, キャリア輸送材料のポーラロン吸収が比較的少ない波長領域にPT色素の利得波長を設定することで, 損失を低減できる可能性がある. 今回はまず, 代表的なPT色素である, 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) (inset of Fig. 1)を中心に薄膜状態での誘導放出特性を調べ, PT色素の有機半導体レーザ活性材料としての適性について検討した.⁶⁾

【実験】 HBTはポリカーボネート(PC-BisZ)をバインダーとして石英基板上にスピンコート成膜した. 窒素レーザ(337 nm, 500 ps)をポンプ光として用い, $1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ のストライプ状に調光したレーザ光を基板に垂直な方向から照射し, 端面からの導波発光を測定した.

【結果と考察】 HBTが均一に分散した薄膜は, バインダーポリマーに対するHBTの重量比が $\sim 33 \text{ wt}\%$ 以下で作製可能であった. どの濃度のサンプルにおいても, ポンプ光強度の増加に伴い端面発光強度の指数関数的増加, およびスペクトル狭線化がみられた. つまりは増幅自然放出光(ASE)を観測した. 一般にレーザ色素は自己吸収や濃度消光を避けるため, $5 \text{ wt}\%$ 程度以下の低濃度に希釈して用いられる. しかしながら, HBTは $26 \text{ wt}\%$ という高い濃度条件で最も優れたASE特性を示した. Fig. 1とFig. 2にそのASEスペクトルとASE強度のポンプ光強度依存性をそれぞれ示す. ポンプエネルギーが $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ を超えた付近から, Fig. 1の点線で示されるようなスペクトルの狭線化が起こる. HBTのASEスペクトルに特徴的

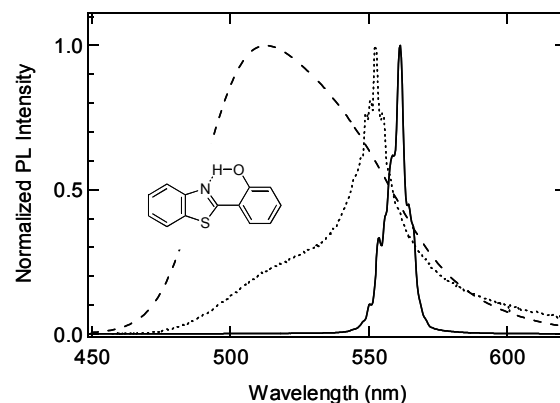


FIG. 1. Emission spectra of PC-bisZ films doped with 26 wt% HBT: spontaneous emission (dashed line), ASE at pump intensities of $14 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (dotted line) and at $445 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (solid line). The inset shows chemical structure of HBT.

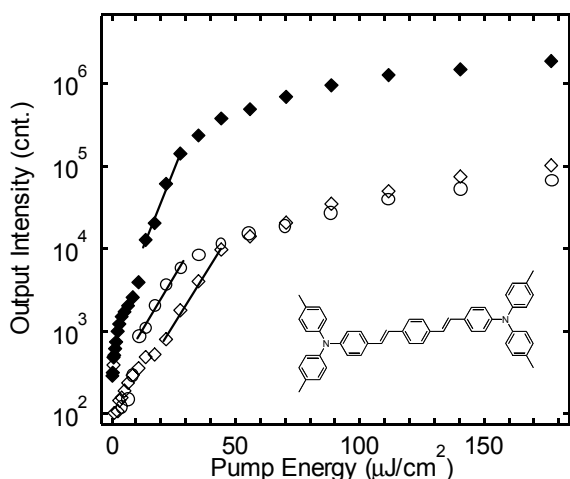


FIG. 2. The dependence of the output intensity on pumping energy for HBT-doped (5 wt% (○) and 26 wt% (◼)) and DSB-doped (5 wt% (◇)) PC-bisZ films. The lines in low pumping energy region are guided for eyes. The inset shows chemical structure of DSB.

が DSB に比べ幾分高いが、利得が最大になるポンプエネルギー領域の傾きはむしろ大きいことから、より高い利得係数をもつことが示唆される。利得係数は色素の励起寿命に依存する誘導放出断面積(σ)と色素数密度に依存する反転分布密度(ΔN)の積で表される。大半のレーザ色素は $\sim ns$ の励起寿命をもち、 σ がほぼ同じオーダーであると想定できるので、高利得媒体の構築には高濃度でも濃度消光を起こしにくい分子の利用が有効であると言える、事実、これは HBT の濃度を 5 wt% から 26 wt% に高めると傾きが大きくなることから確認できる。

【まとめ】 HBT のような PT 色素は、利得波長を広範囲に亘ってチューニングできる潜在性をもつことに加え、高利得媒体を構築するうえで有効な物質群であることが明らかになった。これらはどちらも、有機半導体レーザ開発の最重要課題であるポーラロン吸収問題の克服に向けて有望な特性である。

【謝辞】 本研究は「文部科学省指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施されたものであり、関係者各位に感謝致します。

【参考文献】

- 1) N. Tessler, *Adv. Mater.*, **11**, 363 (1999).
- 2) V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, and S. R. Forrest, *IEEE J. Quan. Elect.*, **36**, 18 (2000).
- 3) M. D. McGehee, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **12**, 1655 (2000).
- 4) A. U. Khan and M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **80**, 1767 (1983).
- 5) A. Costela, F. Amat, J. Catalán, A. Douhal, J. M. Figuera, J. M. Muñoz and A. U. Acuña, *Optics Comm.*, **64**, 457 (1987).
- 6) K. Sakai, T. Tsuzuki, Y. Itoh, M. Ichikawa and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, to be submitted.
- 7) K. Sakai, T. Tsuzuki, J. Motoyoshiya, M. Inoue, Y. Itoh, M. Ichikawa, T. Fujimoto, I. Yamamoto, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **32**, 968 (2003).

な点として、利得波長(551 nm)が自然放出光の極大波長(514 nm)とは一致せず、ポンプ光強度の増加に伴い徐々に長波長側にシフトする点と、HBT のベンゼン環とベンゾチアゾール環のまわりの捻れ振動に起因すると考えられる明瞭な振動プログレッションが観測される点が挙げられる。利得はポンプエネルギーが $30 \mu J/cm^2$ を超えた付近で飽和し(Fig. 2)、スペクトルの半値幅は最終的に 6 nm 程度まで狭くなる。

他のレーザ色素との比較の為、Fig. 2 には 1,4-bis(4-di-*p*-tolylaminostyryl)benzene (DSB)の結果も同時に示す。DSB は 5 wt%程度の希釈薄膜状態で優れた ASE 特性を示す色素の1つである。⁷⁾ 閾値に関しては HBT(26 wt%)