

溶液成長法によるチオフェン/フェニレンコオリゴマー単結晶の作製とそのレーザ特性

SATテクノロジー・ショーケース2022

■ はじめに

有機レーザは、室温で安定に動作するコヒーレント光源として注目され、最近になり有機材料を用いての電流励起レーザ発振が達成された。有機レーザ媒質が単結晶であった場合、その高い構造秩序性から、とりわけ誘導放射・光導波の効率が高くなり、また高い反射率を有する結晶面により結晶自身が共振器として機能する。数ある有機材料の中でもチオフェン環とフェニレン環が複数個連結した低分子材料であるチオフェン/フェニレンコオリゴマー(TPCO)類は高い発光量子収率・高電荷移動度・高ロバストネス性により有機レーザ媒質としてとりわけ有望とされている。TPCO類は不活性ガス中で二次元薄板状単結晶が作製できるものの、それらは明瞭な結晶面を有していないことから共振器としての機能を有しない。これに対し、溶液中で成長した有機単結晶は明瞭な結晶面を有することにより共振器構造を伴うが、TPCO類は室温下でほとんど溶媒に溶解しないため溶液中での結晶成長が困難である。

本発表ではTPCO類の中でも分子量が大きく、特に難溶性である 5,5''-Bis(4-bi-phenyl)-2,2':5',2''-quaterthiophene (BP4T) 分子について、共振器構造を有する単結晶を溶液中で再現よく作製する手法を新たに開発し、それらからの光励起レーザ発振を観測した内容を報告する。

■ 活動内容

1. 溶液中でのBP4T単結晶作製

BP4T (分子構造: 図1(a)) の粉末を不活性ガス気流下にて昇華精製を行い、昇華後の結晶をバイアル中に入れた。そこへ1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)を加え、190℃まで加熱した。このとき、残留したBP4T固体は大半がガラス壁面に付着しており、ほとんど浮遊していない。このときの溶液から、溶け残りの固体を取り出さないよう上澄みのみを取り出すことで、190℃の飽和溶液を得た。この10 mLの飽和溶液を、2 mLのTCBを加えることで希釈した溶液を結晶成長用の溶液とし、熱電対を用いて温度を厳密に制御しながら15 - 36時間かけて溶液の温度を190℃から30℃まで低下させることで結晶を析出させた。得られた単結晶は、図1 (a)に示したように平行な結晶端面を伴う薄板状結晶が数多く、ファブリ・ペロー (F-P) 共振でのレーザ発振が期待できる結晶形状であった。

2. BP4T単結晶からの光励起レーザ発振の観測

得られた単結晶をNd:YAGナノ秒パルスレーザまたはTi:Sフェムト秒パルスレーザを励起源として、ストライプ形状の励起ビームを用いて光励起すると、振電遷移発光帯の0-1, 0-2帯の両方で、励起密度の上昇に伴って発光強度が閾值的に増大する振る舞いが観測された(図1 (b))。閾値以上での励起密度(145 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)における発光スペクトルは鋭く等間隔な縦多モードを伴っており、得られた発光がレーザ発振であると結論付けた(図1 (c, d))。発振下における共振器Q値を各モードの線幅から算出すると5900程度であり、有機単結晶レーザの中でも値が大きく、得られたBP4T結晶がレーザ媒質として優れていることがわかった。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

国際学会発表

[1] Takumi Matsuo *et al.*, International Conference on Solid State Devices and Materials, "Optically pumped lasing from solution-grown single crystals of 5,5''-Bis(4-biphenyl)-2,2':5',2''-quaterthiophene", 2021. (査読あり)

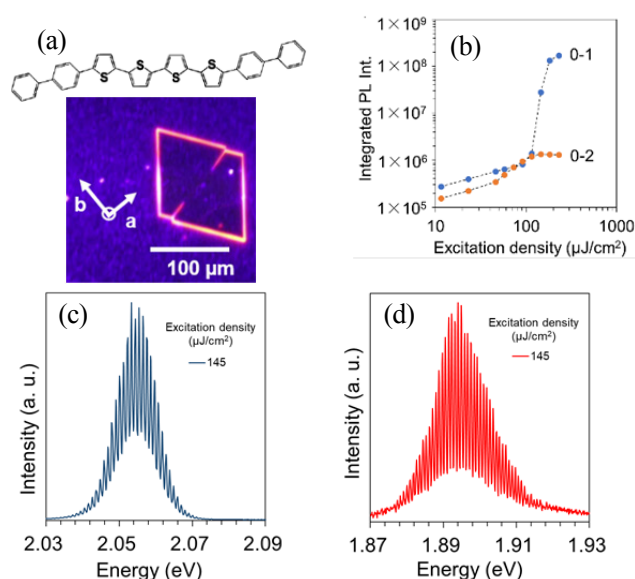


図1 (a) BP4Tの分子構造及び本手法で得られたBP4T単結晶の蛍光像。(b) 0-1, 0-2発光帯における発光強度の光励起密度依存性。(c) 0-1帯、(d) 0-2発光帯におけるレーザ発振スペクトル。

代表発表者 松尾 匠(まつお たくみ)
所 属 産業技術総合研究所
電子光基礎技術研究部門
問合せ先 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1
つくば中央第二
TEL: 029-861-6448
E-mail: matsuo.t@aist.go.jp

■キーワード: (1) 有機単結晶
(2) 光励起レーザ発振
(3) チオフェン/フェニレンコオリゴマー

■ 共同研究者:

佐々木史雄(産総研 電子光基礎技術研究部門)
柳久雄(奈良先端大物質)