

共役ポリマーのみからなるマイクロ球体からのレーザー発振に成功

研究成果のポイント

1. 光耐久性の高い共役ポリマーからなるマイクロ球体からの光励起レーザー発振を実現しました。
2. 共役ポリマーの種類に応じて、光の3原色（RGB：赤、緑、青）それぞれの波長域でのレーザー発振を確認しました。
3. マイクロ球体の被覆や基板への固定により、レーザー発振素子としての性能が向上することがわかりました。

国立大学法人筑波大学数理物質系 山本 洋平准教授らの研究グループは、産業技術総合研究所、国立清華大学（台湾）、ライプニッツ光技術研究所（ドイツ）と共同で、共役ポリマー^{注1}から形成するマイクロ球体からのレーザー発振^{注2}に成功しました。

有機光エレクトロニクスにおける挑戦的課題の一つに、有機EL素子^{注3}からのレーザー発振が挙げられます。これまで様々な共振器^{注4}素子構造を用いてレーザー発振の試みがなされてきましたが、有機・高分子材料への電荷注入によるレーザー発振はまだ実現できていません。これまでに本研究グループは、電荷注入が可能な共役ポリマーからなるマイクロ球体共振器を作製してきました。^[1-4]しかしながら、共役ポリマーは光照射による酸化などの影響を受けやすく、光励起^{注5}であってもレーザー発振は実現できていませんでした。

今回、本研究グループは、高い光耐久性をもつ共役ポリマーを、ミニエマルジョン法^{注6}によってマイクロ球体化し、得られた球体にフェムト秒パルスレーザー^{注7}を照射した結果、レーザー発振が確認されました。また、マイクロ球体を銀薄膜上に設置することで、さらなる低閾値^{注8}化を実現しました。マイクロ球体はレーザー素子として有望な構造であり、今後、電流駆動有機レーザーの実現が期待されます。

本研究成果は、2017年5月16日付「*Advanced Optical Materials*」で公開されました。また、同雑誌の表紙絵に選定されました。

* 本研究は、文部科学省科研費補助金基盤研究A「光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発」（研究期間：平成28～32年度）、若手研究A「発光性および強誘電性ポリマーナノ粒子による新しいフォトニック結晶の構築」（研究期間：平成25～27年度）、新学術領域研究 π 造形科学「 π 電子球体の自己形成と新しい光エレクトロニクスの創出」（研究期間：平成27～28年度）、旭硝子財団研究助成 若手継続グラント「導電性高分子マイクロ共振器への電荷注入と共鳴電界発光」（研究期間：平成27～29年度）、筑波大学プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」（研究期間：平成28～30年度）などにより実施されました。

研究の背景

有機光エレクトロニクスにおける挑戦的課題の一つに、有機 EL 素子からのレーザー発振の実現が挙げられます。これまでに様々な共振器素子構造がその候補として試されてきましたが、有機半導体材料への電荷注入によるレーザー発振が実現された例はありません。一方、共振器として期待される構造の1つに、マイクロメートルサイズの球状構造体が挙げられます。マイクロ球体中に光が閉じ込められると、ウィスパリングギャラリーモード (WGM) ^{注9)}が誘起されます。WGM は光の閉じ込め効率が高いため光の損失が少なく、レーザー発振の低閾値化が期待できます。しかしながら、これまでに報告されたポリマーマイクロ球体は、いずれも電荷の注入ができない非共役系ポリマーに蛍光色素を添加した系であり、共役ポリマーのみから形成するマイクロ球体によるレーザー発振の報告はありませんでした。

本研究グループはこれまでに、共役ポリマーが自己組織化^{注10)}によりマイクロサイズの球体を形成すること^[1,2]、および、発光が球体内部に閉じ込められて自己干渉により共鳴する WGM 発光が観測されること^[3,4]を報告してきました。しかし、使用していたポリマーは光耐久性が低く、励起光強度を上げることによる反転分布状態^{注11)}が実現できないため、レーザー発振現象の観測には至っていませんでした。

研究内容と成果

本研究では、新たにミニエマルジョン法という手法を用いて、様々な共役ポリマーのマイクロ球体を作製しました(図1)。その中で、光耐久性や発光特性が高い高分子材料の一つであるポリフルオレン(F8)から作製したマイクロ球体1粒子に対してフェムト秒パルスレーザーを照射して、発光スペクトルを計測した結果、 $1.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の低閾値での青色レーザー発振が観測されました(図2a, b)。これは、自己組織化で作製されたポリマー球体に蛍光色素を添加した系と比較して、同程度の低いレーザー発振閾値になります。また、この共役ポリマー球体は、4万パルス以上の連続的な光照射後にも十分なレーザー発振強度を示し、高い光耐久性を示しました。また、同様に、他の種類の共役ポリマー(F8BT, MDMOPPV)球体からも、フェムト秒パルスレーザー励起によってそれぞれ緑色、赤色のレーザー発振が確認されました(図2c-f)。

次に、光耐久性向上およびレーザー発振の低閾値化について検討したところ、酸化チタンでF8球体を被覆することで、レーザー発振強度の半減値が4万パルスから12万パルスまで向上し、それに伴い、材料破壊が起こるダメージ閾値(P_0)も向上しました(図3)。これは色素分散系も含めた現存の有機レーザー材料の中で最も高い耐久性になります。さらに、銀薄膜基板上に固定化したF8球体において、レーザー発振閾値を約4分の1($0.37 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)にまで低下させることに成功しました(図4a, b)。FDTDシミュレーション^{注12)}から、これは、銀基板による反射(ミラー)効果により基板への光の漏れ出しが低減した結果であることが明らかになりました(図4c, d)。

今後の展開

電荷注入可能な共役ポリマー球体から、高い光耐久性での光誘起レーザー発振が確認されました。今後は軽量・フレキシブルな光回路やマイクロレーザー光源、さらには電極からの電荷注入による有機電界発光レーザーの実現が期待されます。

参考図

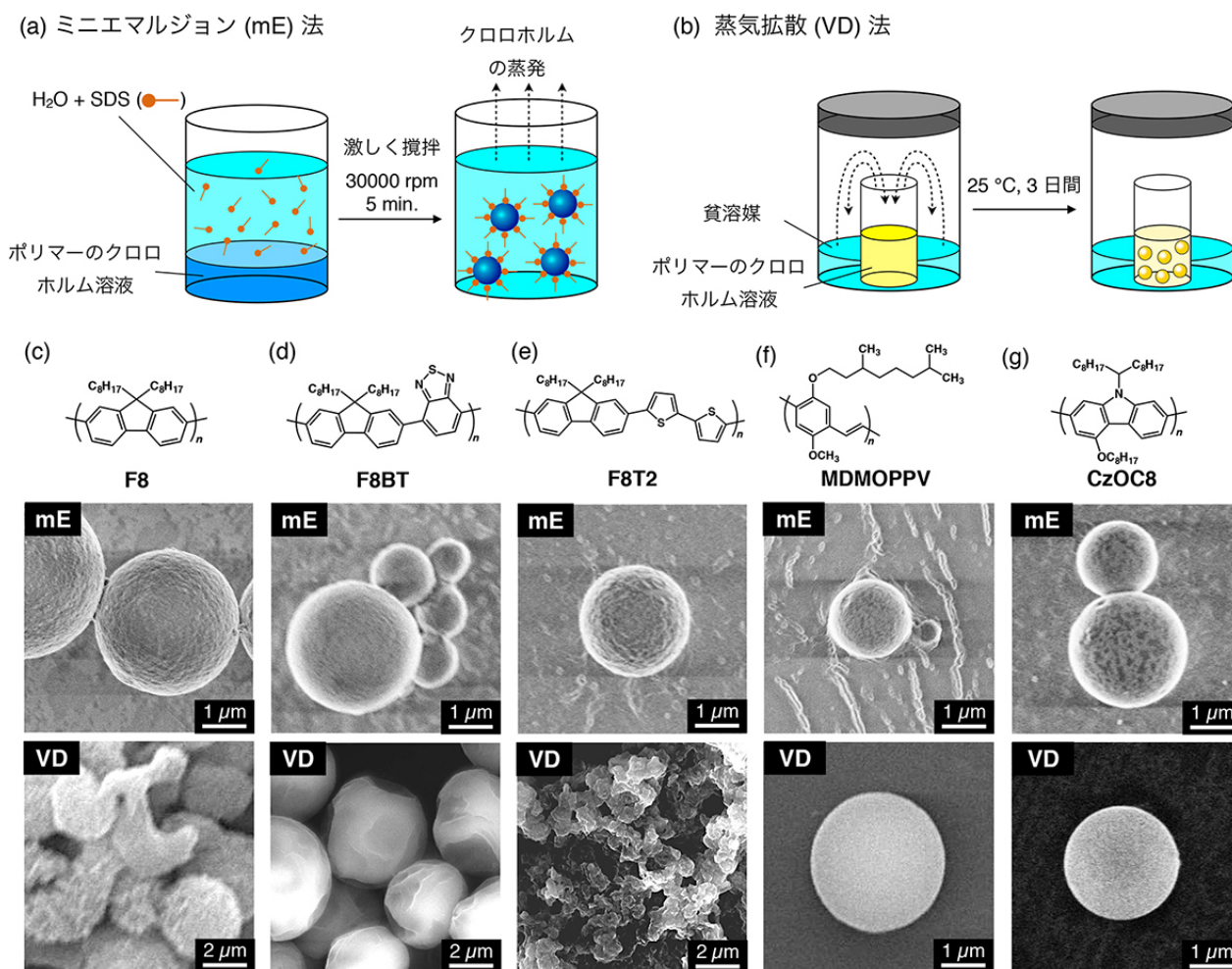


図 1. (a) ミニエマルジョン (mE) 法、および (b) 蒸気拡散 (VD) 法の模式図。(c-g) 用いた共役ポリマーの分子構造、および mE 法、VD 法により形成する分子集合体の電子顕微鏡写真。mE 法は液相分離したポリマー溶液と界面活性剤の入った水を攪拌することでエマルジョンを作製し、乾かすことでマイクロサイズの球体を作成する方法。VD 法はポリマーを含む溶液にポリマーが溶解しない溶媒の蒸気をゆっくり拡散することでポリマーを析出させる方法。VD 法の方が真球に近い球体になるのに対し mE 法はポリマーの適応範囲が広く、本研究に用いた光耐久性の高いポリマーの球体化に適している。

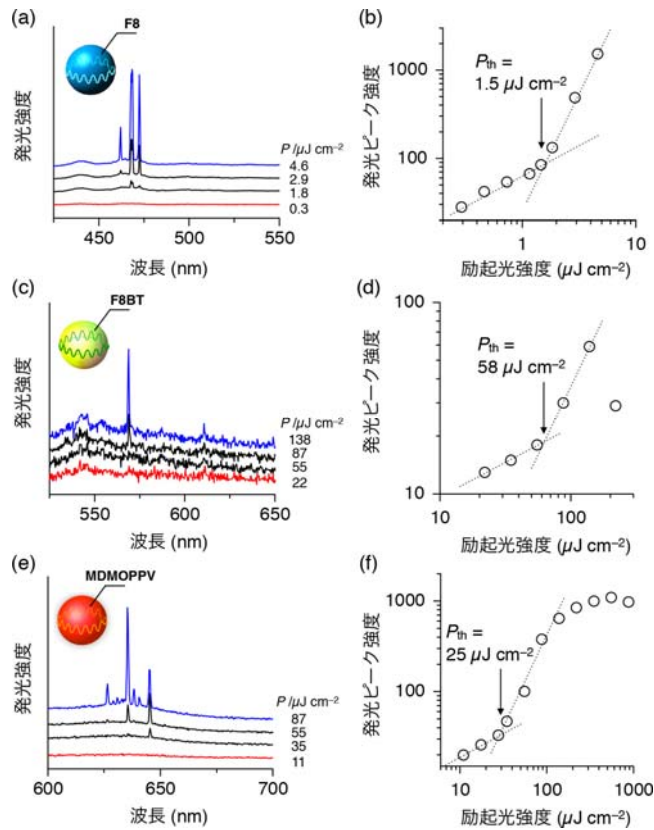


図 2. (a) F8, (c) F8BT, (e) MDMOPPV からなる球体を各励起強度 ($P/\mu\text{Jcm}^{-2}$) で励起したときの発光スペクトル。挿入図はレーザー発振波長周辺の拡大図。(b) F8, (d) F8BT, (f) MDMOPPV からなる球体の励起強度 ($P/\mu\text{Jcm}^{-2}$) に対するレーザー発振強度のプロット。 P_{th} はレーザー発振閾値を表す。

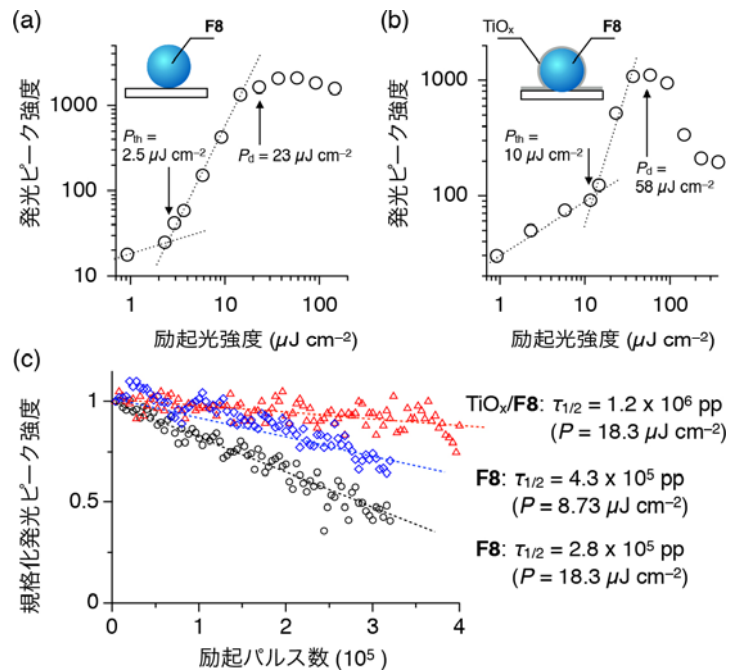


図 3. 酸化チタン被覆がない場合 (a)、およびある場合 (b) の F8 球体の励起強度に対するレーザー発振強度のプロット。 P_{th} 、 P_d はそれぞれ発振閾値とダメージ閾値を表す。(c) 酸化チタン被覆 F8 球体を $18.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (赤)、被覆なし F8 球体を $8.73 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (青)、 $18.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (黒) で励起し続けた際のレーザー発振強度変化。 $\tau_{1/2}$ はピーク強度の半減値を表す。

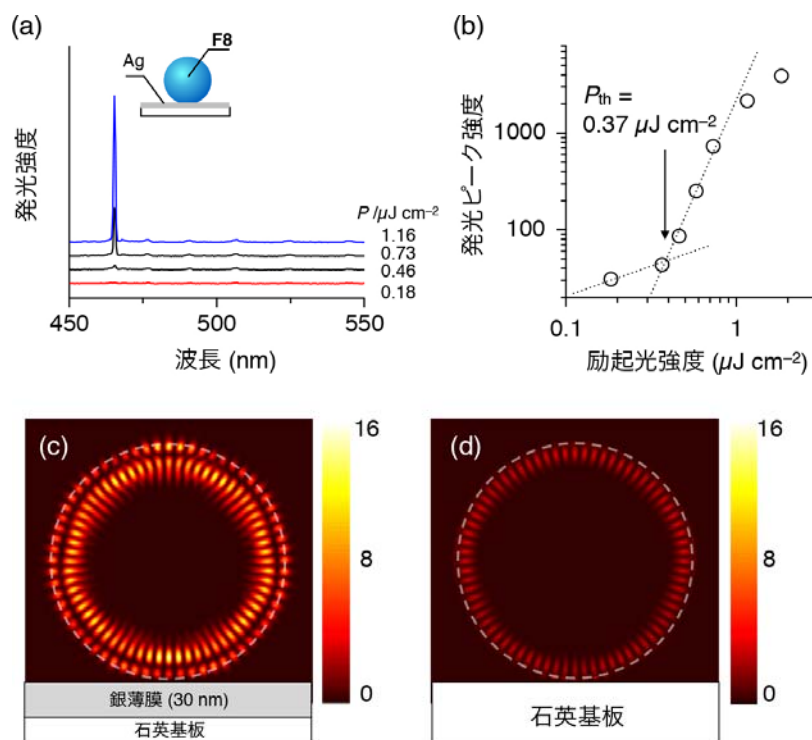


図 4. (a) 銀蒸着基板上的 F8 球体を各励起強度で励起したときの発光スペクトル。挿入図はレーザー発振波長周辺の拡大図。(b) 銀蒸着基板上的 F8 球体の励起強度 ($P/\mu\text{Jcm}^{-2}$) に対するレーザー発振ピーク強度。 P_{th} は閾値を表す。銀薄膜基板上 (c) および石英基板上 (d) において、球体内部に閉じ込められた WGM の FDTD シミュレーション。黄色に近いほど光の電場が大きい (光が閉じ込められやすい) ことを表している。

用語解説

注 1) 共役ポリマー

π 電子が共役した高分子 (ポリマー) の総称。導電特性や発光特性、光吸収特性、クロミズムなど、様々な光・電子機能を有する。筑波大学名誉教授の白川英樹博士が、アセチレンの重合とドーピングにより高い導電性を示すポリマー (導電性ポリマー) の合成に成功し、2000 年にノーベル化学賞を受賞した。今日の有機エレクトロニクス研究における主要な材料の一つ。

注 2) レーザー発振

高密度の励起状態に特定の波長の光が当たることにより光が誘導放出され、増幅される現象。

注 3) 有機 EL 素子

有機半導体中に注入した電荷が再結合することによって発光する素子。

注 4) 共振器

光を閉じ込めることで特定のモード波長を共鳴・増強させるマイクロサイズの容器。

注 5) 光励起

光を半導体に吸収させることにより高いエネルギー状態に遷移すること。

注 6) ミニエマルジョン法

疎水的な共役ポリマーを界面活性剤とともに水などの極性溶媒中で攪拌することにより、マイクロサイズのみセルを形成し、乾燥させることで球体を作製する手法。

注 7) フェムト秒パルスレーザー

フェムト秒 (10^{-15} – 10^{-12} 秒) の時間スケールのパルス幅をもつレーザー。

注 8) 閾値

レーザー発振が発現しはじめる光強度。

注 9) ウィスパリングギャラリーモード (WGM)

「ささやきの回廊」発光ともよばれる。媒体と外部との屈折率差により光が全反射して共振器内部に閉じ込められた結果、特定の波長の光が共鳴して生じる発光。WGM 共振器として、マイクロ球体やマイクロディスクがよく用いられる。

注 10) 自己組織化

分子などが自発的に集合化して構造形成するプロセス。

注 11) 反転分布状態

基底状態と励起状態の分布が反転した状態。この状態に光が入射すると誘導放出がおり、レーザー発振が起こる。

注 12) FDTD 計算

時間領域差分法。マクスウェル方程式を様々な誘電体を含む時空間におくことで、電磁場の挙動を求める計算方法。

参考文献

- [1] T. Adachi *et al.*, “Spherical Assemblies from π -Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals” *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 870–876.
- [2] L. Tong *et al.*, “Tetramethylbithiophene in π -Conjugated Alternating Copolymers as an Effective Structural Component for the Formation of Spherical Assemblies” *Polym. Chem.* 2014, 5, 3583–3587.
- [3] K. Tabata *et al.*, “Self-Assembled Conjugated Polymer Spheres as Fluorescent Microresonators” *Sci. Rep.* 2014, 4, 5902/1–5.
- [4] S. Kushida *et al.*, “Whispering Gallery Resonance from Self-Assembled Microspheres of Highly Fluorescent Isolated Conjugated Polymers” *Macromolecules* 2015, 48, 3928–3933.

掲載論文

【題名】 Low-Threshold Whispering Gallery Mode Lasing from Self-Assembled Microspheres of Single-Sort Conjugated Polymers

(共役ポリマー単一材料からの自己組織化マイクロ球体による低閾値 WGM レーザー発振)

【著者名】 Soh Kushida, Daichi Okada, Fumio Sasaki, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, Yohei Yamamoto

【掲載誌】 *Advanced Optical Material* (DOI: 10.1002/adom.201700123)

問い合わせ先

山本 洋平 (やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 准教授