

発光性共振器としての自己集合化共役高分子マイクロ球体

Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators

筑波大院数理物質¹, TIMS², Duisburg-Essen 大物理, CeNIDE³ ○田畑頭一¹・Daniel Braam³・櫛田創¹・童亮¹・桑原純平¹・神原貴樹¹・Axel Lorke²・山本洋平^{1,2}Tsukuba Univ.¹, TIMS², Duisburg-Essen Univ, CeNIDE³, ○Kenichi Tabata¹・Daniel Braam³・Soh Kushida¹・Tong Liang¹・Junpei Kuwabara¹・Takaki Kanbara¹・Axel Lorke²・Yohei Yamamoto^{1,2}

E-mail: s-tabata@ims.tsukuba.ac.jp

【緒言】パイ共役高分子は、電荷輸送特性・発光特性・エレクトロクロミズムなど、光電子デバイスにおける有力な有機材料の一つとして注目されている。その中で、発生した光をキャビティー中に効率よく閉じ込めて増幅させる、高分子レーザー発振素子実現に向けた研究も多く行われている。光増幅法の一つとして、高屈折率な材料で構成する球体内部で光を全反射させて閉じ込める方法がある。このようにして増幅させた光は **Whispering Gallery Mode (WGM)** 発光と呼ばれる。本研究では、様々なパイ共役高分子からなる自己組織化マイクロ球体 1 粒子からの発光測定と詳細な解析を行った。

【実験】これまでに我々は、パイ共役交互共重合体を溶液中での自己組織化により球状構造体を定量的に形成することを見出している (Fig. 1 a-h)^[1,2]。作製した球の分散液を、SiO₂ (200 nm) /Si 基板上にスピコート法 (1000 rpm, 30 s) により滴下した後、大気下で乾燥し、球を基板表面に固定した。発光スペクトルは、波長 405 nm レーザーをマイクロ球のエッジ部分に照射し測定した。さらに、得られた WGM 発光と理論計算との整合性、連続照射による耐久性評価、曲率による Q 値プロットによる WGM 発現の閾値の測定を行った。

【結果・考察】得られた球状構造体において、直径が 2 μm 以上の球体から、鋭い周期的な発光を観測した (Fig. 1 i-l)。粒径が大きくなるにつれ、鋭い発光の間隔が狭くなり、密集したスペクトルへと変化した。このような鋭い発光は、球内部で全反射しながら閉じ込められた光の干渉による WGM 発光と呼ばれる。共役系高分子は、発光波長領域における屈折率 (η_{Polymer}) が 1.6-1.8 程度 (Fig. 2a, inset) と、空気の屈折率 (η_{Air}) と比較して大きいことから、球内部において球面に沿う方向に発生した発光は全反射し、外に出ることなく球の最大直径を周回する。1 周旋回したところで光の位相が一致する場合に光波が強め合う。このような干渉による光強度の増強の条件は次式 $\eta \pi d = n \lambda$ (1) で表される。 η はポリマーの屈折率、 d は球の直径、 n は整数、 λ は発光波長を表す。また、理論との整合性や球の表面を Ti でコートする事で WGM 特性の低下を大幅に低減する事を見出した (Fig. 2. a-d)。今後はパイ共役系を活かして、球体 1 粒子の電界注入による電界発光を試みる。

[1] T. Adachi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 870–876. [2] L. Tong *et al.*, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3583–3587.

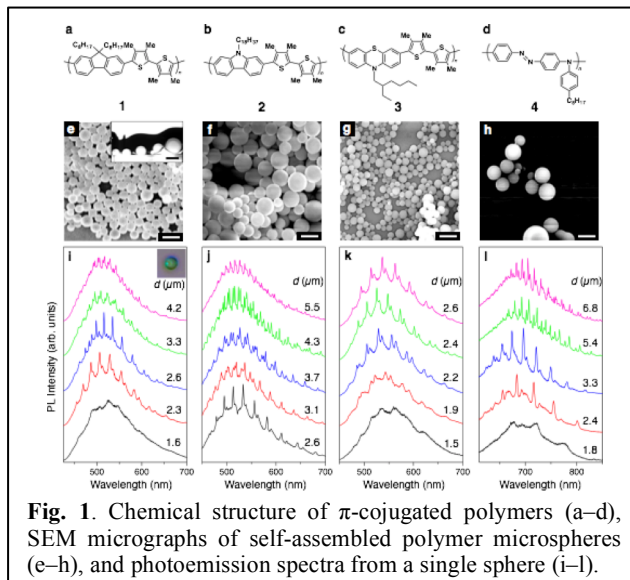


Fig. 1. Chemical structure of π -conjugated polymers (a-d), SEM micrographs of self-assembled polymer microspheres (e-h), and photoemission spectra from a single sphere (i-l).

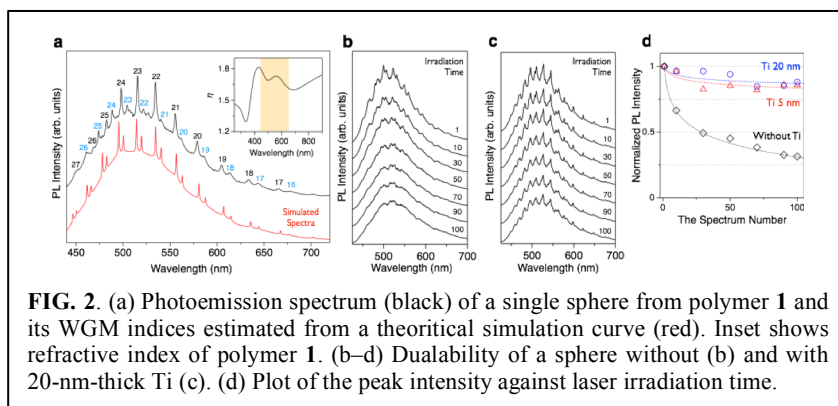


FIG. 2. (a) Photoemission spectrum (black) of a single sphere from polymer 1 and its WGM indices estimated from a theoretical simulation curve (red). Inset shows refractive index of polymer 1. (b-d) Dualability of a sphere without (b) and with 20-nm-thick Ti (c). (d) Plot of the peak intensity against laser irradiation time.