

自己組織化  $\pi$  共役高分子マイクロ球体からの WGM 発光WGM photoemission from self-assembled  $\pi$ -conjugated polymer microspheres○田畑 顕一<sup>1</sup>・Daniel Braam<sup>3</sup>・櫛田 創<sup>1</sup>・童 亮<sup>1</sup>・桑原 純平<sup>1,2</sup>・神原 貴樹<sup>1,2</sup>・Axel Lorke<sup>2</sup>・山本 洋平<sup>1,2</sup>( <sup>1</sup>筑波大院数理物質、<sup>2</sup>筑波大 TIMS、<sup>3</sup>Duisburg-Essen 大物理)°Kenichi Tabata<sup>1</sup>・Daniel Braam<sup>3</sup>・Soh Kushida<sup>1</sup>・Tong Liang<sup>1</sup>・Junpei Kuwabara<sup>1,2</sup>・Takaki Kanbara<sup>1,2</sup>Axel Lorke<sup>2</sup>・Yohei Yamamoto<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Tsukuba Univ, <sup>2</sup>TIMS, <sup>3</sup>CeNIDE, Univ. Duisburg-Essen)E-mail: [s-tabata@ims.tsukuba.ac.jp](mailto:s-tabata@ims.tsukuba.ac.jp)

## 【緒言 ～パイ共役高分子の特徴と WGM 発光～】

パイ共役高分子は、電荷輸送・発光特性等の観点から光電子デバイスにおいて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内に閉じ込め増幅させる、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 Whispering Gallery Mode (WGM) が挙げられる。そこで本研究では、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 粒子からの発光の測定と詳細な解析を行った。

## 【実験 ～球体の作製と球体 1 粒子の発光測定～】

$\pi$  共役高分子からなるマイクロ球体は、溶液中での自己集合化により作製した (Fig. 1 a-b) [1,2]。球体 1 粒子からの発光を観測する為に、作製した球体の分散液をスピンドット法により基板(シリコン, 石英)上に固定し、レーザー励起 ( $\lambda_{ex} = 405$  nm, Spot size; 500 nm)により発光特性評価を行なった。さらに、励起位置依存性、得られた WGM 発光の理論計算、Q 値プロットによる WGM 発現の閾値、球体の耐久性評価等の光学測定を行なった。

## 【結果・考察 ～WGM 発光の特性評価と今後の展開～】

得られた球状構造体において、直径が 2  $\mu$ m 以上の球体から、鋭い周期的な発光を観測した (Fig. 1c)。このような周期的な鋭い発光は、球内部で全反射しながら閉じ込められた光の干渉により発現する WGM 発光である。共役系高分子は、発光波長領域における屈折率 ( $\eta_{\text{polymer}}$ ) が 1.6-1.8 程度 (Fig. 2a, inset) と、空気の屈折率 ( $\eta_{\text{air}}$ ) と比較して大きく、球体内部において球面に沿う方向に発生した発光が全反射し、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干渉する。光が強め合う条件は次式  $\eta \pi d = n \lambda$  (1) で表される。 $\eta$  はポリマーの屈折率、 $d$  は球の直径、 $n$  は整数、 $\lambda$  は発光波長を表す。また、理論計算による整合性の評価や、球の表面を TiO<sub>2</sub> で球体の表面を被覆することによる発光特性の耐久性を改善することを見出した (Fig. 2. a-d)。現在、球体を用いた電界発光について検討している。

## 【文献】

- [1] T. Adachi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 870-876.  
 [2] L. Tong *et al.*, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3583-3587.  
 [3] K. Tabata *et al.*, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5902/1-5.

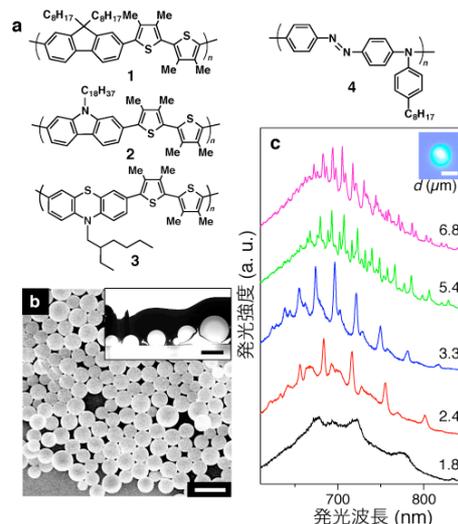


Fig. 1. (a) Molecular structures of  $\pi$ -conjugated polymers 1-4. (b) SEM and XSTEM (inset) images of self-assembled microspheres. (c) PL spectra of isolated single spheres and optical image upon laser irradiation (inset).

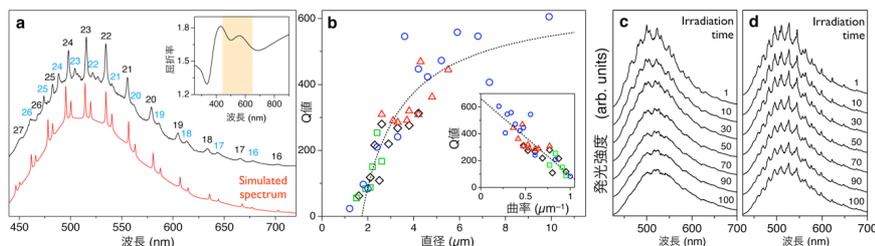


Fig. 2. (a)  $\mu$ -PL spectrum (black) and theoretical calculation (red). Inset shows wavelength dependency of refractive index. (b) Relationship between Q-factor and diameter and curvature (inset). (c, d) Durability test of the WGM photoemission against laser irradiation to the sphere (c) and that covered with thin TiO<sub>2</sub> layer (d).