

溶液法で成長した分子ドーピング有機単結晶からの ナノ秒レーザー励起による青色域誘導放出の観測

Amplified spontaneous emission from molecular doped organic single crystals grown by solvent method

上智大理工¹, 上智ナノテクセンター² ○安部 僚吾¹, 竹内 啓太¹, 鈴木明日香¹, 渡辺航介¹, 菊池 昭彦^{1,2}
Sophia Univ.¹, Sophia Nanotech center.², ○Ryogo Abe¹, Keita Takeuchi¹, Asuka Suzuki¹, Kosuke Watanabe¹, Akihiko Kikuchi^{1,2}

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

背景: 分子ドーピングされた有機半導体単結晶は、高い電流密度耐性や大きな双極子モーメント、高発光効率、高キャリア移動度などの特性が期待され、電流注入型有機半導体レーザー応用における有力な候補である。しかし、その研究はまだ初期的段階であり、光励起誘導放出 (ASE) は、物理気相輸送法で成長した直線状蛍光低分子単結晶系において数件報告された程度である。[1-3] 我々は、分子ドーピング有機単結晶の成長とレーザー応用に関する研究を行っている。今回、紫外域に光学遷移波長を持つワイドギャップ蛍光性低分子である 2-(4-Biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole をホストに、青色発光蛍光低分子である 4-bis(2-methyl styryl) benzene (*o*-MSB) を発光ドーパント (ゲスト) に用いる新しい組合せの分子ドーピング単結晶を簡便な溶液法で成長させ、波長 448nm の青色域 ASE を観測したので報告する。

実験: PBD と *o*-MSB を質量比 8 対 2 で N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解した濃度 25 mg/ml の混合溶液を調製した。この溶液を、有機洗浄を行った 1 cm 角の無アルカリガラス基板上に 3μL 滴下し、室温 (18 °C) 大気下で 2 時間静置して溶媒を自然乾燥させ、結晶を析出させた。析出した結晶の多くは薄板状であり、水銀ランプ励起蛍光顕微鏡観察、He-Cd レーザ励起による PL 測定、およびパルス幅 3-5 ナノ秒の YAG レーザ (波長 355 nm) による強励起 PL 測定により評価した。強励起 PL では、薄板状結晶の中央部約 85 μm 角の領域に YAG レーザ光を照射し、励起光強度依存性を測定した。

結果と考察: 自然乾燥法で成長させた結晶は、青紫色で発光する六角形薄板状および菱形薄板状、あるいは青色で発光する四角形薄膜板状のものが多く、無アルカリガラス基板上に密着して析出した。PL スペクトルから PBD

のみ、*o*-MSB のみ、および *o*-MSB ドープ PBD の三種類が混在していることが確認され、制御性は低いものの、PBD 単結晶への *o*-MSB の分子ドーピングが簡便な溶液法である自然蒸発法で成長できることが示された。図 1 に、*o*-MSB がドーピングされた四角形薄板状 PBD 単結晶の中央部分に YAG レーザを照射したときの顕微鏡像を示す。発光スペクトル (図 2) は、波長 420 と 448 nm にピークを持つ二峰性であり、*o*-MSB 本来の発光ピークである 477nm から短波長化した。PBD の発光 (395nm) は弱く、PBD から *o*-MSB へ高効率でエネルギー移動が生じている可能性が示唆された。図 3 に 448nm のピークの半値全幅および強度の光励起強度依存性を示す。励起強度を 0.3 から 11.0 mJ/cm² まで増加させると、半値全幅は 21.9 から 10.8 nm に減少し、発光強度は約 1.9 mJ/cm² を変曲点とする非線形な増加を示し、青色領域においてドーパント分子からの ASE が示唆される結果が得られた。

まとめ: 簡便で低コストな溶液プロセスによる *o*-MSB ドープ PBD 薄板状単結晶の成長を行い、ドーパント分子からの青色領域での ASE を観測した。ナノ秒レーザーで ASE が得られたことから三重項吸収消光の影響が少ない有機半導体レーザー材料の候補として期待される。今後は制御性の高い分子ドーピング技術の確立と適用を検討したい。

謝辞: 日頃ご支援いただく上智大学岸野克巳教授に感謝します。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K14260 および JP17H02747 の援助を受けて実施された。

参考文献: [1] H. Wang, et al, Crystal Growth & Design, 9, 4945 (2009). [2] H. Nakanotani, et al. Adv. Optical Mater, 1, 422 (2013). [3] D. Okada, et al. Nano. Lett, 18, 4396 (2018).

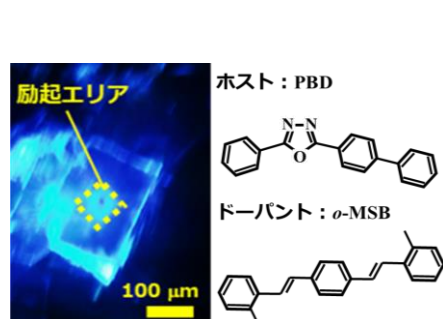


Fig.1 Microscopic image of *o*-MSB doped PBD single crystal under YAG laser irradiation. Left side images shows molecular structures of PBD and *o*-MSB.

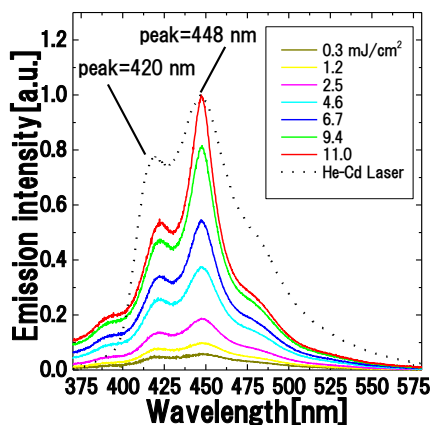


Fig.2 Photoluminescence spectra of *o*-MSB doped PBD single crystal excited by He-Cd laser and 355nm YAG laser.

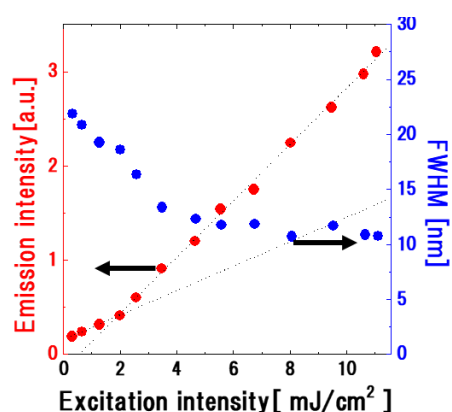


Fig.3 Excitation power dependence of emission PL peak intensity and FWHM of *o*-MSB doped PBD single crystal.