

信州大学繊維学部機能高分子学科、<sup>†</sup>産業創造研究所柏研究所光マテリアル研究部

Department of Functional Polymer Science, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

<sup>†</sup> Photonics and Materials Research Department, Kashiwa Laboratory, Institute of Research and Innovation

The crystal structure of organic single crystal used as active layer examined the effect on the emission behavior in order to realize the organic semiconductor laser. The emission of crystals irradiated the N<sub>2</sub>-gas laser, and it observed the emission. As the result, in the thiophene/phenylene co-oligomers, amplified spontaneous emission (ASE) was shown.

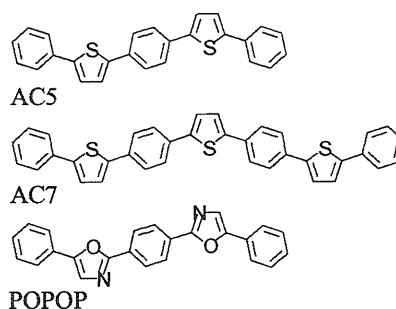
But the POPOP known as a dye laser material showed the spectrum which resemble the fluorescence without ASE. And from the results of the crystal analysis, the easiness of the emission of ASE was guessed with that it depends on the packing of crystal lattice of organic molecules.

### 緒言

有機半導体レーザーは、発光層となる有機物質の分子設計が可能であり、種々の波長のレーザー光を作成することが可能であると考えられることから、様々な用途に応用できると期待されている。有機固体レーザーの実現には、発光層である有機物質の電気伝導性・発光挙動と有機分子の構造との関係を明確にすることが重要であると考えられる。そこで本研究では、電気伝導性の点で有利と考えられる有機単結晶を発光層として使用し、発光層に適した有機単結晶の分子・結晶構造を推測するために、(チオフェン/フェニレン)交互コオリゴマー(AC5, AC7)と有機色素レーザー材料の1,4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン(POPOP) (Scheme 1) の発光挙動と単結晶構造の関係について比較検討を行った。また、分子の長さの変化により発振波長を制御することの可能についても検討を行った。

### 実験

リン片状の有機単結晶は、先に報告した手法を用い平板昇華法により作成した<sup>1)</sup>。作製した結晶は、X線構造解析により結晶構造を決定した<sup>2)</sup>。発光特性は、窒素ガスレーザー(波長337nm、パルス幅500ps、繰り返し周波数10Hz)をリン片状結晶に垂直に照射し、発光を結晶端面から観測し評価した。



Scheme 1 Structural formulae and abbreviation.

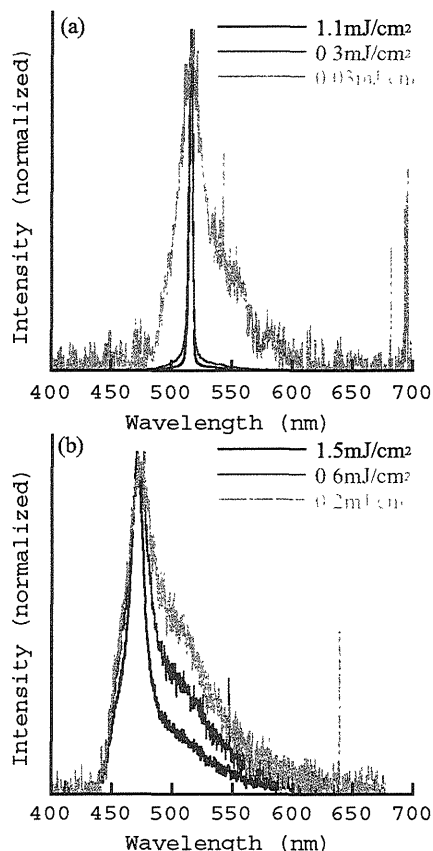


Fig. 1 Laser-induced emission spectra from (a) AC5 and (b) POPOP single crystals as a function of the incident laser fluence.

## 結果と考察

Fig.1には、AC5及びPOPOPの単結晶にレーザー照射により励起した時の発光を強度で規格化したスペクトルを示す。AC5は、レーザーの照射強度の増加に伴いスペクトルの半値幅が急激に狭くなり、発光強度も急激に増加した。これまで他の分子構造を持つ(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーにおいても、増幅された自然発光(ASE)は観測されている<sup>2)</sup>。一方、色素レーザーとしてよく用いられるため結晶においてもASEを発すると推測したPOPOPは、照射強度の増加に伴い若干のスペクトルの狭線化は見られるものの、急激な半値幅の変化も強度変化も観測されなかった。この原因は次のように推測している。Fig.2は、AC5とPOPOPの結晶構造であり、いずれも単斜晶系であった。AC5は、分子の長軸がc軸に対してほぼ平行に並んでおり、ab面に対して分子が垂直に積層した構造となっている。一方、POPOPは分子軸がc軸に対して大きく傾いており、ab面に対して積層構造となっているが分子の長軸の向きは、層毎に互い違いになっている。AC5では、双極子モーメントがc軸方向にそろっていることになり、放出された光の振動方向がそろい、またの光の再吸収も起こり易くなる。このことによりc軸に垂直な方向への発光が増幅され、狭線化すると推測される。一方、POPOPは双極子モーメントの方向がそろっていないために発光が増幅されにくく、ASEが観測されなかったと推察している。また、AC5に観られる結晶構造の特徴は、ASEを示す分子構造の異なる(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーも同様であることから、結晶中の分子軸の傾きがASE発振に大きく寄与していると推測している。

Fig.3は、AC5及びAC7の単結晶のASEと蛍光スペクトルを示す。いずれのASEも発光位置は、蛍光の0→1バンドの位置からの発光を示しており、ASEが隣接する有機分子の分子間相互作用に影響されることを示唆している<sup>3)</sup>。AC7は、ASE・蛍光ともにAC5の長波長側で発光を示した。これは、分子鎖を伸ばすことにより $\pi$ 共役が広がったためと考えられる。このことは、分子構造を若干変更することにより、ある程度発光波長の位置を制御することが可能であることを示唆している。

以上より、ASEの発生と結晶構造との関係が示唆されたが、分子間相互作用もASE発光に大きく影響すると想像される。有機分子を設計するためには、さらにこの点を明らかにする必要があると思われる。

本研究は、「文部科学省の指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

- 1) Musubu Ichikawa et al., *Adv. Mater.*, **15**, 213 (2003).
- 2) Shu Hotta et al., *Polymer Preprints, Japan*, **51**, 2867 (2002).
- 3) Francis Garnier et al., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2087 (1998).

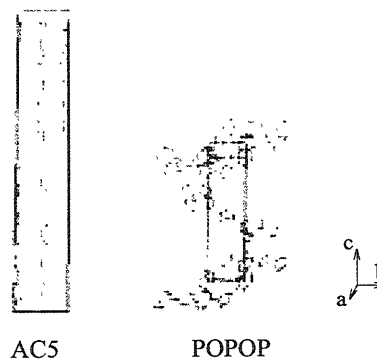


Fig.2 Crystal structure of AC5 and POPOP

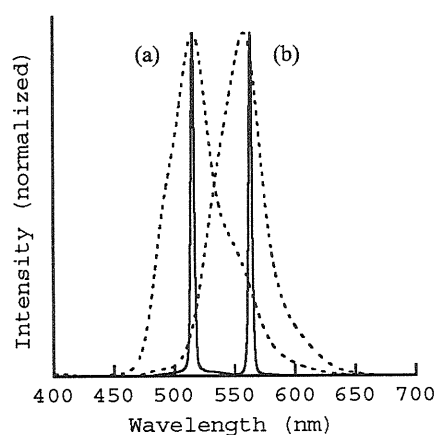


Fig. 3 Fluorescence(---) and laser-induced emission (—) spectra of (a) AC5 and (b) AC7 single crystals.