

# Photonic Fiber Devices の創製

谷口彬雄・太田和親・伊藤啓恵・○小山俊樹・鈴木隆之・白井汪芳

信州大学 繊維学部

## 1. 緒言

先進光通信技術に必要な情報伝達・変換素子としての Photonic Fiber Devices を目指して、新たな有機オプトエレクトロニクス材料の展開として、ファイバー型有機半導体レーザ素子 (FOLD: Fiber Organic Diode Laser), および、光情報変換のための光波開路 (Light-Wave Circuit) 実現を目指して、分子間エネルギー移動から高速キャリア移動材料、素子構造にわたって基盤研究を行った。

## 2. 発光システムにおけるエネルギー移動解析

先に、谷口らは赤色有機発光素子の開発において、赤色性発光色素のドーピングが有効であることを明らかにしたが、これらの素子における発光メカニズムを解明し、発光の高効率化を図るためには、各色素の光物理学的特性を調べると共に色素の組み合わせを検討することが必要である。そこで今回は、ホストとして Alq, ゲストとしてパルピツール系メロシアン色素 NK-n, クマリン骨格を有する赤色色素 NKX-n を用い、有機溶媒中におけるエネルギー移動効率の算定を試みた。

各色素のエタノール中における蛍光量子収率 ( $\phi$ ) を、標準蛍光物質を用いた相対法により決定した。次に、Alq-NK-n の組み合わせについて、エネルギー移動が Forster 機構で起こると仮定して、各色素の吸収スペクトルと補正蛍光スペクトルの重なりからエネルギー移動効率を算出した。その結果、吸光係数の大きな色素で移動効率が高いことがわかった。一方、NK-n 色素の  $\phi$  は大きく変化しており、 $\phi$  の大きな色素の場合にトータルの発光効率が高いことが予想された。

今後、エネルギー移動効率と色素構造との関係を明確にする予定である。

## 3. 高速キャリア輸送液晶材料

電導性において高速の移動度を示すフタロシアニン系ディスコティック液晶の詳細な相構造を明らかにした。合成した  $(C_nS)_8PcM$  ( $M=H_2, Cu; n=8, 10, 12, 16$ ) の液晶性と超分子構造を DSC, 偏光顕微鏡,

加熱 X 線と電子スペクトルの結果から、どの化合物も  $D_h$  相を有しており、そのカラムの中で分子がモノマーとダイマーの混合状態になっていることを明らかにした。ダイマーの形を励起子理論 (Kasha 則) から論じた<sup>1)</sup>。1997 年に報告したビス (オクタキストデシルオキシフタロシアニナート) ルテチウム (III) で発現する未知の液晶相  $D_x$  を、加熱 X 線と薄膜の加熱電子スペクトルを用いて、新規なタイプの  $D_{ro}(P2_1/a)$  相として確立し、その液晶相中では 2 つの異なるスタッキング距離  $h_t$  と  $h_r$  が存在することを明らかにした。また、電導性の段階的上昇は、結晶  $\rightarrow D_{ro}(P2_1/a) \rightarrow D_{ho}$  の相転移に従い、Pc 環の  $\pi$ - $\pi$  オーバーラップが段階的に大きくなることに起因することも明らかにした<sup>2)</sup>。これはラジカル電子の非局在化と強く関係している。

## 4. 色素ドーブした POF からのレーザ発振

本研究では、色素ドーブしたプラスチック光ファイバー (DDPOF) レーザの実現を目標とし、今回、DDPOF のレーザ光励起により Gain-narrowing した発光を確認した。ファイバー側面に形成したマイクロリングからのレーザ発振は報告されているが<sup>3)</sup>、側面からのレーザ発振は電流励起の課程を考えると利用が難しい。一方、ファイバーのコアに共振器を導入すると、平面共振器に比べ 3 次元的に光を閉じ込めることができ、閾値の低減に効果的である。

Polystyrene (PSt) にレーザ色素 4,4'-Bis (N,N'-di(*p*-tolyl)amino-*p*-styryl)biphenyl (M309) をドーブした M309/PSt Fiber の製作の方法は、まず、M309 100mg と PSt 1g を MDC 5g に溶かし、その溶液をオープンで 1 時間加熱後、さらに真空オープンで完全に溶媒が抜けるまで減圧乾燥し、M309/PSt の混合物を得た (ドーブ率 10wt%)。次に、内径が 1mm のガラス管を鋳型に混合物の融解液を注入して M309/PSt Fiber を製作した。M309/PSt Fiber の側面に N<sub>2</sub> gas レーザビームを照射した時のコアからの発光スペクトル (Fig.4-1) には、スペクトルの帯域域化が観察された。励起強度に対する半値幅 (FWHM), 発光ピーク強度の関係を Fig.4-2 に示した。この発光特性は、Amplified Spontaneous Emission (ASE) に帰属され、その閾値は  $5.8 \mu Jcm^{-2}$  と求められた。ASE は、共振器

構造を持たないで励起された時の高い利得を持つレーザー媒体の性質である。これは、M309/PSt Fiberが導波路として成り立つことの証拠である。今後の展開として、Distributed Bragg Reflector(DBR)構造を光共振器として組み込み、光励起レーザー発振を検討する。

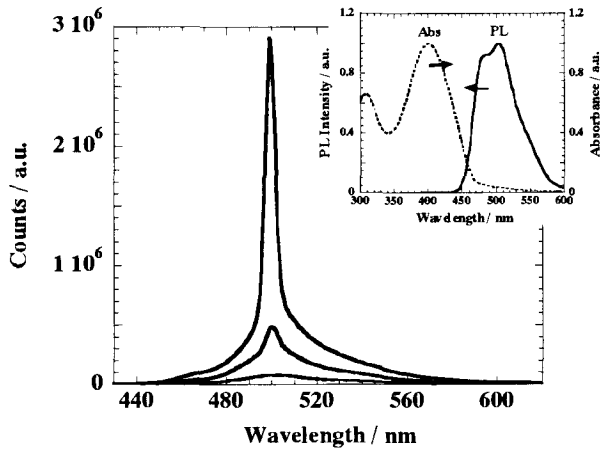


Fig.4-1. Emission spectrum changes of a M309/PSt fiber with various pump energy (Pump energy =1.18, 5.80, 32.4  $\mu\text{Jcm}^{-2}$ )

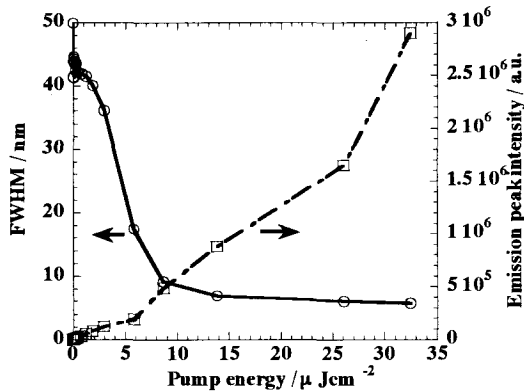


Fig.4-2. FWHM and Peak intensity vs. pump energy for a M309/PSt fiber

### 5. 屈折率変調型薄膜DFB有機レーザー素子

本研究では、有機色素膜を屈折率変化型Grating上に成膜したDistributed Feedback (DFB)有機レーザー素子からの光励起レーザー発振を実現した。屈折率変調型DFB Grating基板<sup>4)</sup>の作製は、日立電線株式会社に依頼した。石英基板上に形成したGe-Doped SiO<sub>2</sub>膜( $n_1=1.4794$ )に、位相シフトマスクを掛けてエキシマレーザーを照射することで屈折率を0.1%上昇させて、周期400nmのパターンを製作した( $n_2/n_1=1.001$ )。

Tris(8-quinolinolato)Aluminum (Alq), 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM), Poly(methyl methacrylate)(PMMA)を所定濃度でMDC溶液に溶解し、スピコート法(2000rpm, 90s)でDFB Grating基板上

に成膜した。Alqに対するDCMのドーブ率は3mol%とした。Fig.5-1のようにN<sub>2</sub>gasレーザを照射した時の発光スペクトルをFig.5-2に示した。DFB Grating上においてはGain-narrowingが観察され、レーザー発振が確認された。この発光スペクトルの半値幅は約4nmであった。さらに、励起強度による発光ピーク強度の変化を調べると、DFB Grating上ではレーザー発振を起こす励起エネルギーの閾値が、約 $5\mu\text{Jcm}^{-2}$ まで低減できることがわかる。これは、 $n_2/n_1=1.001$ という小さな屈折率差であってもブラッグ反射が起こり、周期400nmに相当する波長の光のみが増幅され、レーザー発振に至っていると考えられる。これは、0.1%程度の屈折率変調によっても、有機色素のLasingに有効なDFB Gratingとして成り立つことを意味している。以上、有機レーザー素子実現のための共振器構造として、屈折率変化型Gratingが有用であることを実証した。

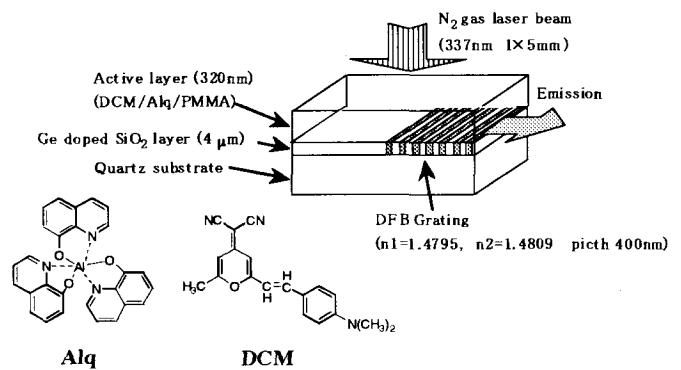


Fig.5-1. Device structure

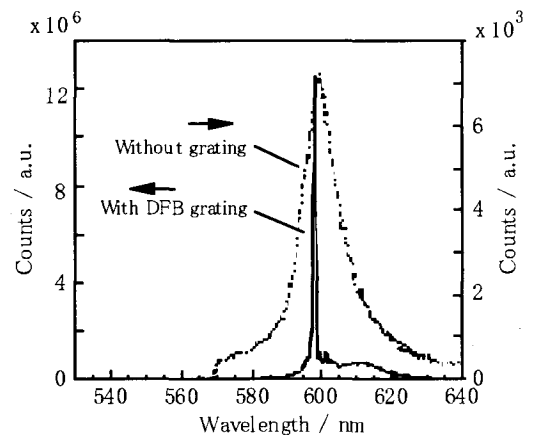


Fig.5-2. Emission spectra of a DCM/Alq/PMMA film deposited on a DFB Grating

- 1) Kazue Ban, Kaoru Nishizawa, Kazuchika Ohta and Hirofusa Shirai, *J. Mater. Chem.*, in press.
- 2) Rie Naito, Kazuchika Ohta and Hirofusa Shirai, *J. Por. Phthal.*, in contribution.
- 3) S.V.Frolov, A.Fujii, D.Chinn, Z.V.Vardeny, K.Yoshino, and R.V.Gregory, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2811(1998)
- 4) M.Berggren, A.Dodabalapur, R.E.Slusher, and Z.Bao, *Synthetic Metals.*, **91**,65(1997)